

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID  
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



INGENIERÍA INDUSTRIAL SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

**DISEÑO DE UN NUEVO CARBURO CEMENTADO  
DE MATRIZ BASE Cr-Fe**

**AUTOR: Israel Sáez Almazán**

DIRECTORA: Andrea García-Junceda Ameigenda

DIRECTOR: José Manuel Torralba Castelló

TUTORA: Paula Alvaredo Olmos

Leganés, Octubre 2015



# ***AGRADECIMIENTOS***

En primer lugar, dar las gracias a mi familia, en especial a mis padres por su insistencia y empuje a que terminara los estudios y a mis abuelos por su interés y deseo en que todo salga bien para sus hijos y nietos.

Agradecer con intensidad a mis directores Andrea y José Manuel, no sólo por sus amplios conocimientos, sino también por su paciencia conmigo, no dudando en dedicar gran parte de su tiempo en la gestión y revisión del trabajo realizado.

Del mismo modo, a mi tutora Dra. Paula Alvaredo por su ofrecimiento a toda ayuda y requerimiento que han sido necesarios para desarrollar y finalizar el proyecto.

No me olvido de ninguna persona colaboradora en las dos instituciones en las que he trabajado: el instituto Imdea Materiales y la Universidad Carlos III de Madrid. Me he sentido muy bien acogido y tratado, agradezco la ayuda de Marcos y Marta en la búsqueda de información y en el trabajo experimental. Del mismo modo, muchas gracias al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad por su continuo apoyo y préstamo de sus recursos.

Subrayo la participación del tribunal evaluador, muchas gracias a Dra. Mónica Campos, Eric Macía y Dr. Bernardo Prida por la rápida disposición a la atención solicitada.

Termino con la expresión de gratitud generalizada a todo acompañante en el proyecto realizado, he aprendido mucho de vosotros, me quedo con muy buenas sensaciones y considero que hemos hecho entre todos un buen trabajo.

Sirvan estas líneas también como una despedida y como la declaración de que aquí tenéis un amigo.





# ÍNDICE

1) INTRODUCCIÓN TEÓRICA.....	3
1.1) MATERIALES PARA HERRAMIENTAS DE CORTE.....	3
1.2) CARBUROS CEMENTADOS/METALES DUROS.....	5
1.2.1) DESCRIPCIÓN, EVOLUCIÓN Y CARACTERÍSTICAS.....	5
1.2.1.1) DEFINICIÓN.....	5
1.2.1.2) EVOLUCIÓN.....	7
1.2.1.3) PROPIEDADES Y APLICACIONES.....	7
1.2.2) PROBLEMÁTICA DE LAS MATRICES DE CO Y ALTERNATIVAS EN EL MERCADO.....	8
1.2.2.1) FUERZAS Y DEBILIDADES DEL USO DE CO EN CARBUROS CEMENTADOS.....	9
1.2.2.2) MATRICES METÁLICAS ALTERNATIVAS AL CO, EN LOS CARBUROS CEMENTADOS/METALES DUROS.....	9
1.2.2.2.1) Experimentación.....	10
1.2.2.2.2) Versiones comerciales.....	11
1.2.2.2.3) Reticencia al cambio.....	12
1.2.3) PROPUESTA: DISEÑO DE UN CARBURO CEMENTADO/METAL DURO CON MATRIZ METÁLICA CrFe.....	14
1.2.3.1) CROMO EN LA COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ METÁLICA.....	15
1.2.3.2) CROMO COMO CONTROLADOR DE TAMAÑO DE GRANO.....	15
1.2.3.3) CROMO, DESARROLLO DE NOCIONES TEÓRICAS.....	16
1.3) PROCESADO DE CARBUROS CEMENTADOS/METALES DUROS.....	17
1.3.1) PROCESADO POR VÍA PULVIMETALÚRGICA.....	17
1.3.2) ALEACIÓN MECÁNICA (AM).....	20
1.3.2.1) MECANISMOS EN LA ALEACIÓN MECÁNICA.....	20
1.3.2.2) FACTORES DE CONTROL DE LA ALEACIÓN MECÁNICA.....	22

1.3.2.2.1) Tipo de molino.....	22
1.3.2.2.2) Vasija.....	22
1.3.2.2.3) Medio de molienda (bolas) .....	23
1.3.2.2.4) Atmósfera de molienda.....	23
1.3.2.2.5) Velocidad de molienda.....	23
1.3.2.2.6) Tiempo de molienda.....	24
1.3.2.2.7) Agente controlador del proceso (ACP).....	24
1.3.2.2.8) Temperatura en la molienda.....	25
1.3.3) CONSOLIDACIÓN DE POLVOS: PRENSADO CONVENCIONAL, SINTERIZADO. TÉCNICA FAHP.....	25
1.3.3.1) PRENSADO CONVENCIONAL.....	25
1.3.3.2) TEORÍA DE SINTERIZACIÓN.....	26
1.3.3.3) CONSOLIDACIÓN ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO, FAHP .....	29
2) MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	33
3) MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	37
3.1) SELECCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL CARBURO CEMENTADO/METAL DURO A PROCESAR Y MATERIALES DE PARTIDA.....	37
3.2) METODOLOGÍA, PARTE EXPERIMENTAL.....	39
3.2.1) ALEACIÓN MECÁNICA(AM).....	39
3.2.2) CONSOLIDACIÓN MEDIANTE FAHP.....	41
3.2.2.1) EQUIPO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.2.2.2) ENSAYOS PROGRAMADOS .....	45
3.2.3) CARACTERIZACIÓN.....	46
3.2.3.1) MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	47
3.2.3.2) PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....	47

3.2.3.3) MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	48
3.2.3.4) ESPECTROMETRÍA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	49
3.2.3.5) ANÁLISIS DE IMAGEN.....	52
3.2.3.6) MEDIDA DE LA DENSIDAD.....	54
3.2.3.7) DUREZA.....	55
<b>4) RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>59</b>
<b>4.1) CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE CARBURO CEMENTADO/METAL DURO CW-CrFe.....</b>	<b>59</b>
4.1.1) DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	59
4.1.2) ANÁLISIS SEM.....	63
4.1.3) ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	64
4.1.3.1) ESTUDIO DE FASES, ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS.....	65
4.1.3.2) PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS.....	65
<b>4.2) CARACTERIZACIÓN DEL CARBURO CEMENTADO/METAL DURO CW- CrFe TRAS LA CONSOLIDACIÓN MEDIANTE FAHP.....</b>	<b>67</b>
4.2.1) ENSAYOS REALIZADOS MEDIANTE FAHP .....	67
4.2.2) ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	69
4.2.2.1) ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL MEDIANTE SEM.....	69
4.2.2.2) ANÁLISIS SEM/EDX.....	71
4.2.3) ANÁLISIS DE IMAGEN.....	72
4.2.4) ESTUDIO DE DUREZA VICKERS.....	73
<b>5) CONCLUSIONES.....</b>	<b>77</b>
<b>6) LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>81</b>
<b>7) REFERENCIAS.....</b>	<b>83</b>



# RESUMEN

El material de mayor uso hasta la actualidad para obtención de herramientas de corte, es el carburo cementado/metal duro formado por CW-Co. En la presente investigación, se pretende fabricar un nuevo material, mediante el diseño, primero, de los constituyentes y las proporciones y, segundo, con una adecuada elección de técnicas en los pasos críticos de obtención de los polvos y su consolidación. Se concluirá con la caracterización de las muestras obtenidas, para, mediante comparación de sus propiedades mecánicas con las de productos comerciales, determinar el grado de éxito.

Respecto a la elección de los elementos constituyentes, actualmente existe un intenso impulso en I+D de nuevos materiales que suplan al CW-Co, derivado de ciertos inconvenientes como los que se resumen: diversos informes de agencias de salud establecen claras relaciones entre el uso de Co y riesgos para la salud, alto precio y problemas de disponibilidad.

Este proyecto sigue esa línea investigadora al fabricar carburos cementados que tengan aleaciones base Cr como matriz y eviten el empleo del Co. Este elemento ya ha sido previamente utilizado en la industria de materiales para procesos de corte, ya sea como parte de la matriz metálica o del recubrimiento. Sin embargo, los usos se han limitado a porcentajes bajos de aleación con objetivos determinados: protección ante corrosión, control del crecimiento de grano durante el consolidado, etc. También se pueden encontrar en la literatura experimentos con el objeto de esclarecer cuestiones teóricas, como fenómenos de difusión o fases que puedan ser obtenidas durante el procesado.

No obstante, en la labor previa del presente trabajo de investigación de búsqueda de bibliografía referente al procesado de carburos cementados, no se han encontrado estudios similares en lo relativo a que en el presente trabajo el Cr es la base de la matriz metálica. Lo que supone una auténtica novedad y una posible fuente de innovación para el sector de materiales para herramientas de corte. La principal razón teórica del porqué de la elección de Cr, es el hallazgo de cierta solubilidad de este elemento en la fase refuerzo del carburo cementado a diseñar, el CW, evento del que se espera provoque buena interacción entre ambos y por tanto buenas propiedades mecánicas [1]. Con la idea de facilitar la mezcla y sobretodo la consolidación, la elección final para la matriz metálica del carburo cementado es una aleación CrFe, compuesta por un 71 % en peso de Cr y un 29 % de Fe, pues existen ensayos previos con matrices base Fe en el que dicho elemento aporta a dichos materiales buenas propiedades [2].

Aclarado el tipo de compuesto que se quiere fabricar, se deben fabricar los polvos para su posterior consolidación. Se ha seleccionado la molienda de alta energía para que las dos fases, la metálica y la de refuerzo, interaccionen al máximo generando polvos en los que cada partícula obtenida tenga la composición deseada de CW-CrFe, con una homogeneización y dispersión eficiente ya desde el origen. A continuación, se consolidarán estos polvos resultado de la molienda, recurriendo a FAHP (Field Assisted Hot Pressing/consolidación en caliente asistida por campo eléctrico) una técnica nueva de sinterizado rápido que aplica presión y temperatura simultáneamente, con el objeto de conseguir un sólido de alta densificación en poco tiempo, lo que previene el crecimiento de grano.

Por último, de los diversos polvos empleados en el presente trabajo (los de partida y los sucesivamente procesados mediante aleación mecánica) se analiza su distribución de tamaño mediante técnicas de difracción láser y su microestructura con microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Los sólidos consolidados, se analizan microestructuralmente y composicionalmente, como primer acercamiento a sus características microestructurales y se llevan a cabo además medidas de dureza.

En esta investigación se han introducido conceptos que otorgan originalidad al conjunto: uso de Cr como elemento base de la fase metálica (en sustitución del Co) de un carburo cementado, aleación mecánica (lejos tecnológicamente de la mezcla convencional) y consolidación mediante FAHP, método novedoso de sinterización alejado de la vía convencional de prensado más posterior calentamiento en horno.

***CAPÍTULO 1:***  
***INTRODUCCIÓN TEÓRICA***





# 1) INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Se dedica esta sección a desarrollar la teoría necesaria que ponga en contexto el trabajo realizado en este trabajo de investigación. Se dividirá en una primera parte clasificatoria y definitoria acerca de los materiales para herramientas de corte, una segunda dedicada a los metales duros en particular y terminando con cuestiones acerca de las técnicas experimentales utilizadas en cada paso de la práctica: aleación mecánica de los polvos y consolidación.

## *1.1) Materiales para herramientas de corte*

Se comienza con una introducción a la familia de materiales que se aborda en este estudio, en lo que concierne primero al uso por el que se desarrollan y, posteriormente, enumerando las posibles opciones disponibles, ofreciendo de esta manera una clasificación de dichos materiales.

A consecuencia de parámetros de proceso como velocidad y profundidad de corte, avance y ángulos de contacto, tipo de viruta, etc., los materiales empleados para herramientas de corte se ven sometidos a elevados esfuerzos localizados en la punta de la herramienta, altas temperaturas, deslizamiento de viruta a lo largo de la cara de ataque y deslizamiento de la herramienta sobre la superficie recién cortada de la pieza de trabajo. Estas condiciones inducen al desgaste de la herramienta, que es un factor importante en todas las operaciones de mecanizado al afectar de forma adversa a la vida útil de la herramienta, a la calidad y precisión de superficies y dimensiones y, en consecuencia, a la economía y productividad de las operaciones de corte.

El desgaste es un proceso gradual cuya rapidez depende de la herramienta (materiales y geometría) y del proceso: parámetros operativos, fluidos de corte, características de la máquina herramienta, materiales a mecanizar, etc. La consecuencia de un mal control y previsión de desgaste, es su influencia en el grado de utilidad de la herramienta, a la vez que afecta a la calidad, acabado e integridad de la pieza a manipular.

Debido al entorno de trabajo presentado, el material con el que se fabrican las herramientas de corte ha de tener ciertas propiedades: dureza, resistencia al desgaste, tenacidad, resistencia a la fatiga (térmica y mecánica), estabilidad química, neutralidad (poca afinidad con el material de trabajo) y en general un buen comportamiento a alta temperatura (fluencia).

Atendiendo a una gran variedad de aplicaciones del mecanizado, existe una gran diversidad de materiales para fabricación de herramientas de corte, que se clasifican en los siguientes grupos:

### 1) Aceros de herramientas.

HSS (High Speed Steel) por sus siglas en inglés. Son capaces de funcionar a gran velocidad en operaciones con broca o de torneado. La mejora respecto a los aceros comunes se sustenta en su alta aleación en elementos como W, V, Mo y Cr y en su mayor cantidad de C (en torno al 0,7 % – 1,5 %).

### 2) Materiales cerámicos.

Poseen excelente resistencia a la abrasión, dureza mayor que los carburos cementados y poca tendencia a soldarse con los metales a mecanizar. Carecen de resistencia al impacto lo que limita su aplicación. Se agrupan en tres subcategorías: a) base alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), b) fundamentadas en Nitruro de Silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y c) tipo Sialón ( $\text{SiAlON}$ ).

### 3) Materiales superduros.

Entre los que se encuentran: a) Diamante, de máxima dureza y resistencia a la abrasión, uso restringido debido a su excesiva fragilidad y b) NBC (nitruro de boro cúbico), variante artificial con un poco más de aplicabilidad (apto en materiales ferrosos).

### 4) Cermets.

Materiales compuestos con TiC o TiCN como fase principal dura.

### 5) Carburos cementados o metal duro.

Material formado por una matriz metálica y un refuerzo cerámico en el que siempre está presente el carburo de wolframio, aunque se pueden adicionar además otros carburos de diferente composición. Por ser el grupo objeto de esta investigación, se describirán con más detalle en el epígrafe 1.2 de esta introducción.

Las herramientas de corte, se pueden visualizar también conforme a sus propiedades mecánicas de dureza y tenacidad en la Figura 1.

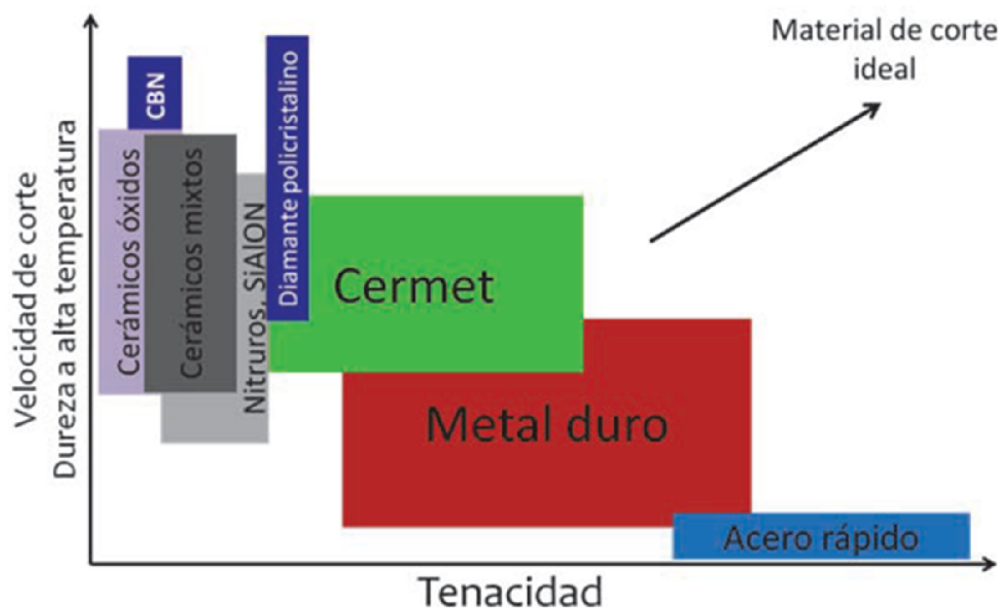


FIGURA 1: Materiales empleados en la fabricación de herramientas de corte. Relación dureza/tenacidad [3].

En la gráfica de la Figura 1 se comprueba que los cerámicos y materiales súper duros están en el extremo izquierdo (extraordinaria dureza y velocidades de corte, baja tenacidad) y los aceros en el derecho (gran tenacidad, escasas prestaciones ante el desgaste). Se localiza a los metales duros en una zona intermedia en la que es posible encontrar un amplio abanico de combinaciones dureza/tenacidad para multitud de aplicaciones. El concepto de material ideal es aquel con elevada dureza y velocidad de corte, compatible con alta tenacidad. Uno de los conceptos provenientes de la ciencia e ingeniería de materiales que comienza a aparecer y que es recomendable indicar, es el hecho de que ciertas propiedades son mutuamente opuestas, en el sentido de que si se desea aumentar una su “contraria” disminuirá, y viceversa. Relacionado con lo dicho es la afirmación acerca de que a menor tamaño de grano mayor dureza y resistencia, y por tanto menor tenacidad, pues las fronteras de grano constituyen una barrera para el avance de las dislocaciones [4].

En la Figura 2, se puede observar que el grupo de los metales duros es el de más amplia utilización en años recientes.

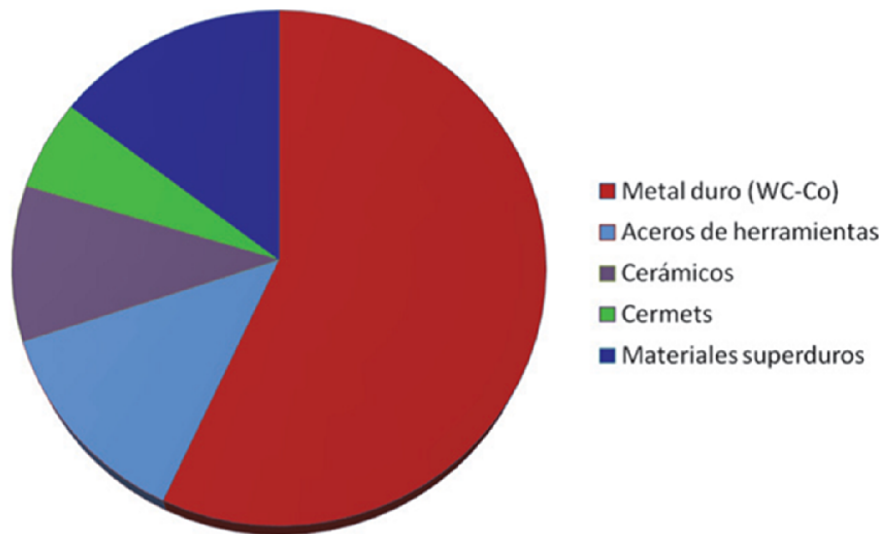


FIGURA 2: Mercado global de los materiales para herramientas, año 2010 [3].

## 1.2) Carburos cementados/Metales duros

Ambas denominaciones son equivalentes, siendo empleada "hard metal" (metal duro) en EE.UU y carburo cementado en Europa [5].

### 1.2.1) Descripción, evolución y características

El primer epígrafe del capítulo se dedica a definir conceptos, especificar cuál fue el primer producto de esta categoría de material, introducir brevemente el proceso de evolución y por último ofrecer sus propiedades y aplicaciones más importantes.

#### 1.2.1.1) Definición

Se define carburo cementado como un tipo de material compuesto formado por dos fases o componentes: uno de ellos, metálico, que realiza el cometido de aglomerante o matriz y cede su buena tenacidad y otro disperso en forma de partículas que se ocupa de la empresa "mecánica" de aporte de dureza y resistencia, comportamiento a altas temperaturas, etc. La Tabla I muestra los principales carburos usados en carburos cementados.

TABLA I: Principales carburos usados en carburos cementados [6].

	GRUPO IV	GRUPO V	GRUPO VI
PERIODO IV	TiC	V <sub>2</sub> C, V <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> , V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> , VC	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
PERIODO V	ZrC	Nb <sub>2</sub> C, Nb <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Nb <sub>4</sub> C, NbC	Mo <sub>2</sub> C, Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , MoC
PERIODO VI	HfC	Ta <sub>2</sub> C, Ta <sub>3</sub> C <sub>2</sub> , Ta <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , TaC	W <sub>2</sub> C, CW

El primer carburo cementado creado y usado como herramienta de corte, fue el material compuesto CW-Co (Cobalto como ligante y Carburo de Wolframio como partícula de refuerzo). Se puede vincular su nacimiento a la patente de Karl Schröter en 1923. Un equipo de investigadores de

OSRAM dirigidos por Franz Skaupy, buscaba un nuevo material como sustituto del diamante en su uso en matrices para la producción de filamentos de tungsteno, sus resultados fueron recogidos por otros investigadores, entre ellos por Karl Schröter, el cual sintetizó el nuevo material en una patente.

Dicha patente fue ofrecida a Krupp en 1925 y tras diversos acuerdos con los implicados (OSRAM también defendió el poder seguir investigando y desarrollando) la innovación tomó forma comercial ese mismo año en torno a la marca WIDIA (Wie Diamant, como el diamante en alemán) [7]. Este fenómeno de gestación es extrapolable a toda rama de la ciencia e investigación: el que un proyecto encaminado a resolver un problema técnico determinado y bien definido, pueda desembocar en otra/s aplicación/es en principio no esperadas.

La transferencia científica de una industria a otra supuso un nuevo sector tecnológico, que abrió un amplio campo para empresas e I + D. Auge fundamentado en parte a la sencillez del binomio CW-Co, en el que el Co hace el papel de matriz y el CW realiza la labor de refuerzo mediante su dispersión en forma de partículas [8]. Cuanto mayor sea el grado de dispersión y homogenización y el nivel de interacción entre ambas fases, mejores serán las propiedades mecánicas del carburo cementado.

En la Figura 3, se brinda un ejemplo de la microestructura de dos fases de la que se habla. Como se observa en la Figura 3b, al añadir más componentes de refuerzo la estructura se vuelve más compleja.

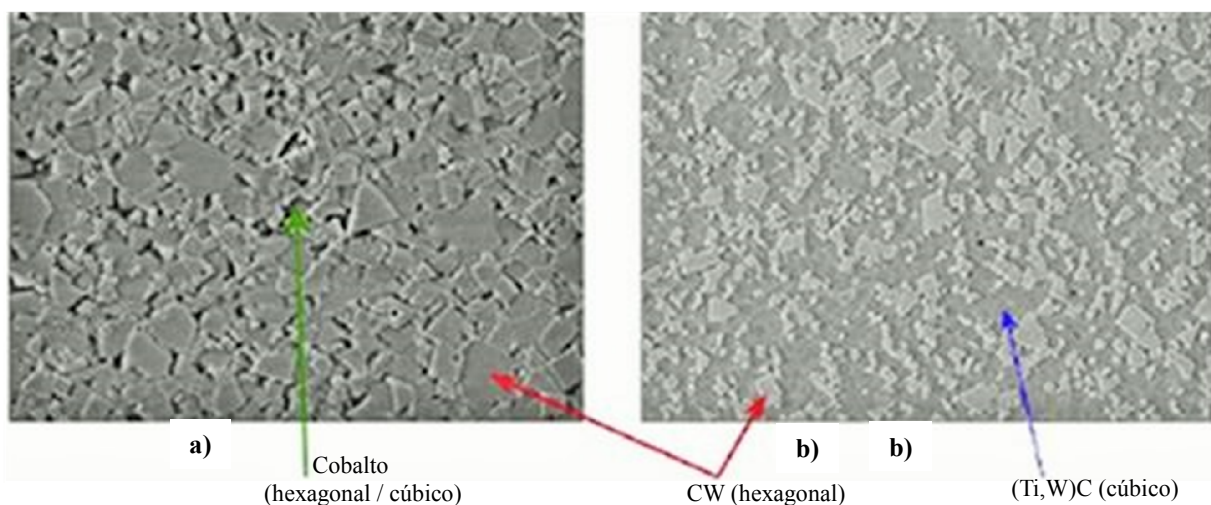


FIGURA 3: Microestructuras tipo, a) CW-Co, b) CW-Co/TiC/TaC [9].

En el caso CW-Co, más simple, es relativamente fácil diseñar y obtener productos con una amplia gama de características controladas por la proporción de cada fase (regla de las mezclas) y por el tamaño de grano (menor tamaño mejores propiedades). Para entenderlo mejor, si se pretende mejorar la dureza, bastaría con aumentar la proporción de la fase refuerzo, al contrario, si se desea dotar de más tenacidad al sistema, habría que extender la fase matriz metálica.

A continuación, en la Figura 4, se muestra la influencia del tamaño de grano en la tenacidad del compuesto CW-Co. Se observa una relación lineal, de forma que al aumentar el tamaño de partícula, mejora la tenacidad a la fractura.

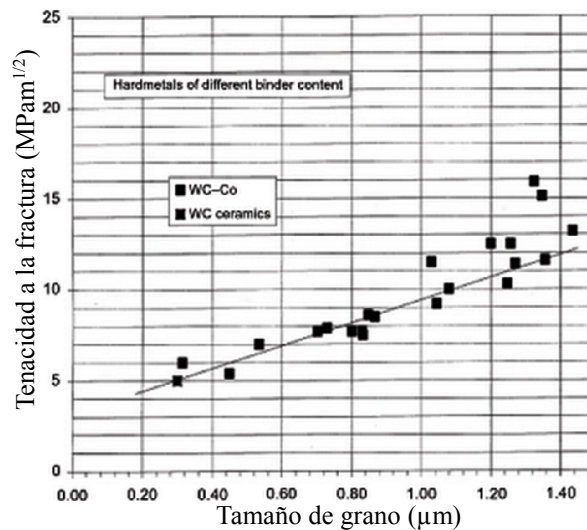


FIGURA 4: Influencia del tamaño de partícula CW en la tenacidad a la fractura del compuesto CW-Co [10].

Seguidamente se ofrece una sección sobre el desarrollo del tipo de material metal duro, mediante variaciones en su composición.

#### 1.2.1.2) Evolución

La primera posibilidad de acción ha sido probar a lo largo del tiempo distintos componentes y en diferentes proporciones, en busca de mejoras o propiedades específicas: Co, Fe y Ni por un lado (fase matriz) y otros carburos junto al CW por el otro (fase refuerzo), como se mostró en la Tabla I.

En cuanto a la evolución, se expone en la Figura 5 la línea seguida por el carburo cementado desde el descubrimiento del WC-Co en 1923.

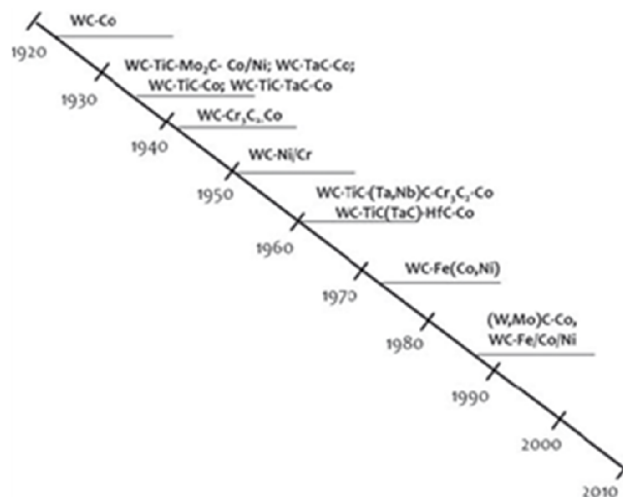


FIGURA 5: Evolución de los carburos cementados con el tiempo [6].

#### 1.2.1.3) Propiedades y aplicaciones

En la *sección 1.1)* se hizo la relación entre condiciones de procesado en la mecanización y requerimientos de ciertas características y propiedades a cumplir por los materiales para herramientas de corte.

Se amplía aquí, que por un lado los requisitos de dureza y resistencia al desgaste y corrosión se deben a las altas temperaturas y fuerzas involucradas y, por otro, que las necesidades de cierto grado de capacidad de deformación y tenacidad (al impacto, choque térmico) corresponden al objetivo de eficacia del proceso (la rotura de la herramienta provoca interrupciones o/y daños en el equipo). La variedad de composiciones expuesta en la Figura 5 guía a diferentes propiedades. La Tabla II, por ejemplo, contiene los valores que toman ciertas propiedades en carburos cementados base Co.

TABLA II: Propiedades de diferentes carburos cementados [6].

<b>Composición (% en peso):</b>					
<b>CW</b>	94,0	85,3	75,0	78,5	60,0
<b>Otros Carburos</b>		2,7		10,0	31,0
<b>Co</b>	6,0	12,0	25,0	11,5	9,0
<b>Propiedades</b>					
<b>Densidad (gr/cm<sup>3</sup>)</b>	14,9	14,2	12,9	13,0	10,6
<b>Dureza Vickers (HV30)</b>	1580	1290	780	1380	1560
<b>Modulo elástico (GPa)</b>	630	580	470	560	520
<b>Tenacidad a la fractura (MPam<sup>1/2</sup>)</b>	9,6	12,7	14,5	10,9	8,1

Así, la Tabla II, acredita la posibilidad de conseguir compuestos con distintas propiedades conforme a la composición diseñada, teniendo en cuenta el efecto de que mejorar una propiedad (como la dureza) va acompañado de la disminución de otras (como la tenacidad a la fractura).

Hasta ahora se ha hecho énfasis en materiales para herramientas de corte, sin embargo, se puede extender la utilización de estos atendiendo siempre al objetivo general de tolerancia al desgaste: manipulado y conducción de fluidos, talado y excavación, herramientas de construcción, para la industria energética y especiales para el sector alimentario, microelectrónica, matrices (moldeo, forjado), trabajos en ambientes corrosivos, etc [11-14].

Un uso particularmente especial de los carburos cementados o metales duros, es como recubrimientos (el 50 % de HSS, 85 % de carburos y 40 % de herramientas súper duras son recubiertas) [15].

El éxito de la técnica se fundamenta en la flexibilidad para, mediante una adecuada elección y combinación de la/s capa/s a introducir, proporcionar a las superficies tratadas de propiedades objetivo: dureza, resistencia al desgaste (por ejemplo disminuyendo el coeficiente de rozamiento filo de herramienta/superficie a mecanizar), buen comportamiento ante ambientes corrosivos y oxidantes, etc. Su efecto directo es dotar de calidad y ajuste dimensional al producto, protegiendo al mismo tiempo a la herramienta de trabajo. Su apogeo se produjo en la década de los 80, debido en parte a la disposición de la tecnología necesaria: por un lado de deposición: CVD (chemical vapor deposition) en 1968 y PVD (physical vapor deposition) en 1988. Esta última solventa cierto problema del CVD, su requerimiento de altas temperaturas y presiones en las cuales, la fase gas usada como “fuente” puede contaminar el sustrato con sustancias indeseadas.

### *1.2.2) Problemática de las matrices de Co y alternativas en el mercado*

En este capítulo se trata el porqué del éxito del uso de Co, las razones que demandan su sustitución y finaliza con una exposición de las alternativas de mercado.

#### 1.2.2.1) Fuerzas y debilidades del uso de Co en carburos cementados

Una primera idea de la importancia de la “Widia”, que ofrece una primera impresión del importante papel que el sector de los metales duros juega en el progreso tecnológico y económico, es el hecho de una constante expansión de su consumo anual total, desde 10 toneladas en 1930 hasta 50000 en 2008, disminuyó en el 2009 y se empezó a recuperar en el 2010, comportamiento comparable al de la economía global [3,16]. Aunque a priori el cobalto no es el metal más tenaz, ni el CW el carburo de mayor dureza, su combinación genera un material compuesto de alta dureza (que mantiene a alta temperatura), alta resistencia al desgaste y alta tenacidad [17].

Razones de su éxito, de carácter teórico, son:

El diagrama de fases del sistema CW-Co, ofrece si se visualiza con un corte a %Co constante, una amplia zona donde coexisten las dos fases deseadas: Co y CW [18]. Lo que a su vez influye en el resto de ventajas que siguen. Buena mojabilidad del Co en CW [19], lo que ayuda en la sinterización en fase líquida. Alta solubilidad del CW en Co [20], lo que significa que la fase metálica no es Co puro, sino una solución sólida de W y C en Co. De este modo, se mejora la interacción entre las dos fases aparte de reforzar la parte metálica (por solución sólida), factores ambos que mejoran las propiedades del material. Presencia de reacción eutéctica (ternaria) a 1275 °C, lo que permite disminuir las necesidades energéticas a la hora de sintetizar (procesos a menores temperaturas de la de fusión del metal) [21].

Sin embargo, no todo es positivo, por ejemplo [22] como se aprecia en las Tablas IV y V, comentar una baja resistencia a la corrosión y a la oxidación en ambientes acuosos y ácidos.

Se sigue con más fallas del compuesto, derivadas principalmente del uso de Co: a) actualmente el mayor requerimiento de necesidades (y por tanto características especiales del material) hacen quedarse corto al CW-Co demandando nuevos desarrollos y evoluciones, b) el elevado y fluctuante precio del Co, directamente relacionado con la cada vez más dificultad de acceso: cantidad y localización geográfica. Lo anterior subordinado al objetivo general de ahorro energético, reducción de emisiones, etc. [23].

Un último aspecto, que se desarrolla debido a su especial importancia, es el asunto de la influencia del CW-Co en la salud. Este material ha sido incluido en el año 2011 en el “12<sup>th</sup> Report on carcinogens”, informe anual de sustancias carcinógenas emitido por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos [24]. Este informe concluye que la combinación de los efectos de los iones de Co y el estrés oxidativo en respuesta a la producción de especies reactivas al oxígeno, es lo que provoca la carcinogénesis del material. En Europa el programa REACH (siglas en inglés de sistema de Registro, Evaluación y Autorización de Productos Químicos) también ha limitado la concentración máxima en lugares de trabajo a 0,01-0,1 mg/m<sup>3</sup> para el Co [3].

#### 1.2.2.2) Matrices metálicas alternativas al Co, en los carburos cementados/metales duros

Queda por tanto clara la necesidad de experimentación de nuevos materiales con fase metálica alternativa al Co, debido principalmente al establecimiento como riesgo para la salud de éste, tanto aislado, como participando en el CW-Co. Se puede usar la Figura 5 como referencia introductoria, visualizando el desarrollo comercial de matrices sustitutivas. Se extrae de dicha figura: a) el uso del Ni como parte de la matriz surgió pronto, en torno a 1935 y en 1950 se introdujo una opción de Ni como aglomerante, b) ya durante la segunda guerra mundial, se probó Fe como parte metálica, apareciendo aproximadamente en 1973 Fe como componente de forma comercial.



### 1.2.2.2.1) Experimentación

Con el objeto de alcanzar el eficaz desempeño de la matriz Co, continuamente se han probado diversas combinaciones de Co, Fe y Ni. Se enumeran a continuación diversos estudios que se centran en distintas propiedades en particular. A principio de los 70, Moskovitz *et al.* [25, 26] publicaron varios trabajos con matrices de Fe-Ni y Fe-Co-Ni con propiedades superiores a las contemporáneas basadas en Co. En 1979 Prakash [27] realizó una investigación del sistema de matriz (Fe-Co-Ni) del 20 %, en peso, en particular de la variación de la dureza con la composición de cada elemento de la matriz. Determinó que la versión 15%Ni–15/20%Co–Bal. Fe proporcionaba el mayor valor de dureza. Eilling *et al.* [28] comparan la densificación tras el sinterizado del CW-12%Co con CW-10,65%FeNi estableciendo que era similar. En el trabajo de B. Gries y L. Prakash [29] se estudió la dureza y tenacidad de la opción CW-10,65%FeNi enfrentándolo con los de un carburo cementado convencional CW-10%Co, obteniendo los resultados resumidos en la Tabla III.

TABLA III: Comparación de valores de dureza y tenacidad de dos carburos cementados [29].

	CW-10%Co	CW-10,65%FeNi
<b>DUREZA HV30 (Kg/mm<sup>2</sup>)</b>	1626	1661
<b>DUREZA HRA</b>	92,0	92,2
<b>TENACIDAD K<sub>IC</sub> (MPam<sup>1/2</sup>)</b>	10,6	11,0

A su vez, Sailer [30] analizó el comportamiento a fatiga de la variante CW-10%FeCoNi con la de carburos cementados convencionales con porcentajes de Co de 3 %, 10 % y 25 %, obteniendo como se aprecia en la Figura 6, una mejor resistencia de la matriz FeCoNi.

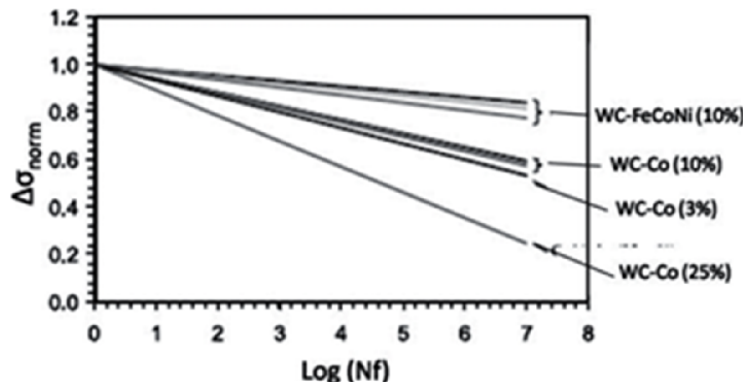


FIGURA 6: Resistencia a fatiga de carburos cementados [30].

Como se adelantó, uno de los puntos flacos de la opción tradicional CW-Co es la baja resistencia a la corrosión y a la oxidación. Wittmann [31] mediante comparación de aleaciones tipo FeNi y FeCoNi con el Co, como aglomerantes de CW, consiguió los resultados resumidos en las Tablas IV y V.

TABLA IV: Resistencia a la corrosión frente a diferentes ácidos de dos carburos cementados [31].

	CW-9,5%Co	CW-9,5%CoNiFe
<b>Ácido Fórmico</b>	245	109
<b>Ácido Acético</b>	178	125
<b>Ácido Maleico</b>	297	125



TABLA V: Ganancia de masa tras diferentes tiempos de exposición a 700 °C de dos carburos cementados [31].

Tiempo de exposición (horas)	10	20	30
CW-7,5%(TiTaNb)C-6%Co	90	150	175
CW-7,5%(TiTaNb)C-6%CoNiFe	37	75	100

El buen comportamiento a altas temperaturas es una condición necesaria derivada del uso que se da al material. La dureza a alta temperatura (o en servicio) fue analizada por Gries [32]. De nuevo, compara la opción de un carburo cementado con Co con un carburo cementado con matriz FeNi con diferentes contenidos en C. En la Figura 7, se observa que todas estas opciones presentan durezas similares, más próximas aún en torno a los 800 °C.

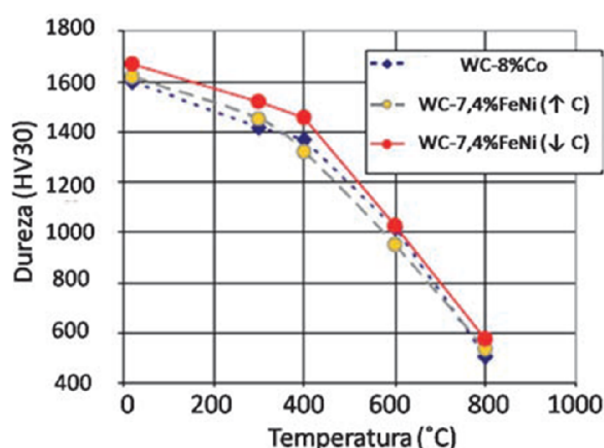


FIGURA 7: Comparación de dureza, carburo cementado con matriz aleación de FeNi con alto y bajo contenido de C, y un carburo cementado convencional de matriz Co respecto a la temperatura [32].

#### 1.2.2.2.2) Versiones comerciales

En base a los esfuerzos realizados en experimentación, resumidos en el epígrafe anterior, y como se podía observar ya en la Figura 5, se han introducido en el mercado de los carburos cementados productos comerciales basados en matrices alternativas al Co. Siempre en nichos de mercados con necesidades especiales y con un bajo impacto económico (consumo anual) en comparación con el uso de Co. En la Figura 8 se muestran diversos carburos cementados comerciales, atendiendo al año en el que se patentaron, acompañando información de los rangos de composición contenidos.

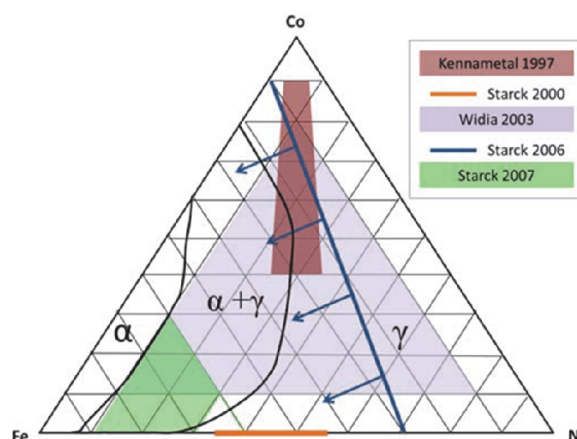


FIGURA 8: Patentes comerciales de carburo cementado matriz aleación de Fe en relación a la composición Fe-Ni-Co [3].

La Tabla VI muestra la resistencia a la oxidación de carburos cementados con distintas composiciones.

TABLA VI: Resistencia a la oxidación en aire a 850 °C, metales duros con refuerzo CW y diversas matrices [33].

Composición (% en peso)	Ganancia de masa (mg/cm <sup>2</sup> )
CW-10%Co	84,1
CW-10%Co-1%Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	63,3
CW-9%Fe-1%Ni	36,4
CW-8,5%Fe-1,5%Ni	41,2
CW-8,5%Fe-1,5%Ni-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -0,25Mo <sub>2</sub> C	58,9
CW-CW-8%Fe-2%Ni	75,7
CW-10%FeCoNi	82,1
CW-10%FeCoNi-Cr/Mo	27,5
CW-20%FeCoNi	10,0
CW-20%FeCoNi-1%Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -0,5%Mo <sub>2</sub> C	6,9

Como se puede observar en la Tabla VI, no sólo se han obtenido mejores resultados en experimentos con matrices alternativas comparando con el sistema CW-Co, sino que existe disponibilidad en el mercado de productos con matriz de Fe. Este esfuerzo innovador, con un enfoque más económico de competencia y reducción de costes, se ha visto reforzado en la actualidad. Se remarca que informes como el emitido por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos, suponen que uno de los principales temas de investigación en el campo del metal duro es el desarrollo de nuevos materiales con propiedades comparables o superiores mediante la sustitución total o parcial de la matriz de Co convencional por otros metales menos tóxicos [3]. Por tanto, debería extenderse el uso de variantes con diferente matriz al Co, al darse las anteriores motivaciones.

#### 1.2.2.2.3) Reticencia al cambio

Este supuesto no está teniendo lugar, primero por ciertas desventajas de usar Fe a nivel de mercado real: más complejidad por el sistema Fe (fases ferrita, austenita y martensita), que dependiendo de la composición y procesado, puede sufrir cambios inesperados de una fase a otra y por tanto (por inesperado) causar un efecto dañino. El que las nuevas matrices sean sistemas multicomponentes que dificultan el procesado, también añade complejidad.

Se han desarrollado una serie de fuerzas competitivas (con los cerámicos por ejemplo, se han dado intercambios tecnológicos aplicados en microestructura y procesado) y por tanto el material ha evolucionado. Sin embargo, el Co ha permanecido como parte esencial del producto hasta que fuerzas ajenas en principio al mercado influyen para su retirada. Se retoman dos de los puntos teóricos anteriormente enumerados acerca de las ventajas del uso del Co, al considerarse más importantes y que ayudaran a entender el porqué de la dificultad para extender el mercado de matrices alternativas.

El primer punto es la disposición del diagrama ternario del sistema CW-Co, en el cual aparece una zona llamada región de dos fases en la que sólo coexisten la fase carburo y la fase matriz. De modo que se evita hacia el lado de menos C la formación de carburos complejos M<sub>6</sub>C (comúnmente denominada fase  $\eta$ ) y por el de más C, la precipitación de grafito. En ambos casos la consecuencia es la fragilización del material al disminuir su tenacidad [34]. Los diagramas de fase ternarios por

su complejidad se suelen reducir a binarios (o pseudobinarios) manteniendo una de las variables (los tres elementos y la temperatura) constante. En la práctica consiste en hacer un corte al diagrama 3D para visualizar sólo la superficie que queda tras la separación. Como ejemplo, la Figura 9 corresponde a una idealización teórica de un corte isoterma, que ayuda a comprender lo anteriormente expuesto acerca de la región de dos fases.

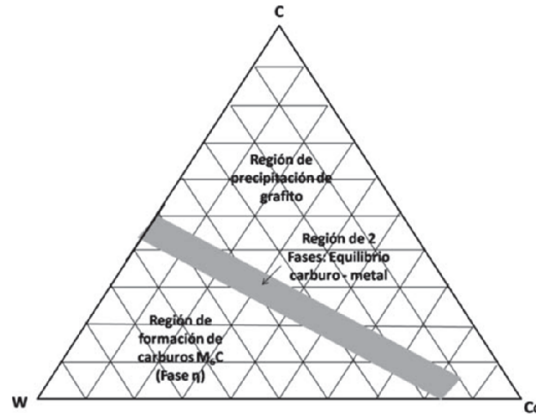


FIGURA 9: Esquema del diagrama terciario W-C-Co [34].

Los sistemas CW-Ni y CW-Fe funcionan peor desde este punto de vista teórico, como se puede ver en la Figura 10, por dos razones: a) la zona bifásica es más estrecha con Fe que en el caso con Co, b) el consolidado se realiza a altas temperaturas desde las que posteriormente se enfría, por lo que hay que considerar el tránsito y “acceso” arriba/abajo a la zona de dos fases. Concretando: en el diagrama de CW-Fe por encima de los 1400 °C aparecen sólo el carburo y el metal, sin embargo al disminuir la temperatura se forma, además, el no deseable carburo  $M_6C$ . Mientras que, en el diagrama CW-Ni, al disminuir la temperatura se encuentra el caso opuesto, precipita grafito. Como se ha dicho ambos sucesos son indeseables y en el caso del Co, al haber más margen en el contenido de C, es más difícil que suceda. Por tanto, al usar Fe o Ni como ligante metálico el diseño se complica, se debe considerar con cuidado el contenido de C para evitar la formación tras el enfriado de elementos perjudiciales.

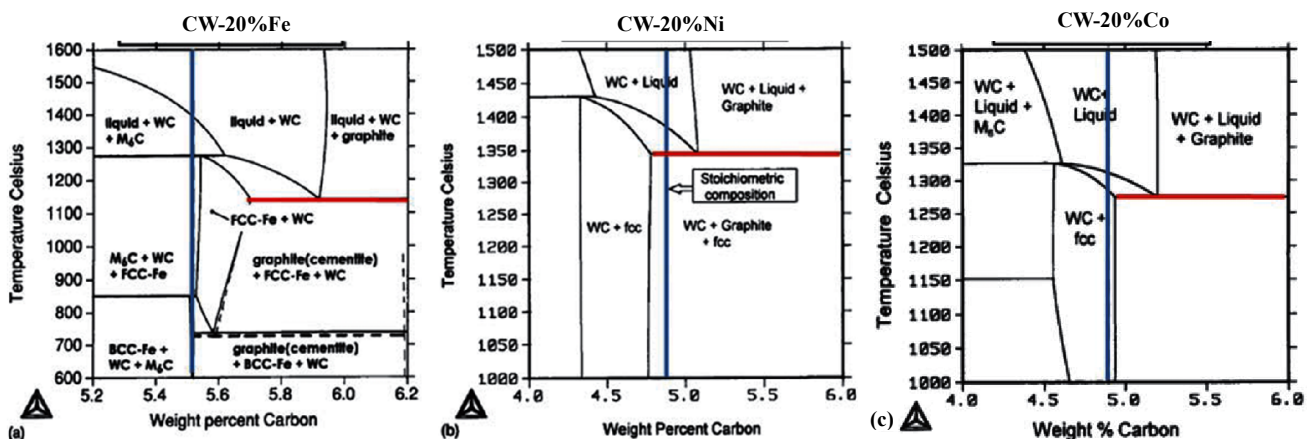


FIGURA 10: Diagramas pseudobinarios de a) CW-Fe, b) CW-Ni y c) CW-Co [35].

El segundo punto es que la solubilidad de W en la fase metálica mejora la interacción entre fases, al mismo tiempo que refuerza la matriz por solución sólida. Hay que tener en cuenta que el contenido de C afecta a la solubilidad del W, a más C la solubilidad disminuye y viceversa [36], de acuerdo con la teoría de Ciencia e Ingeniería de Materiales, pues los átomos de C disminuyen el espacio total hábil para la solución sólida del resto de átomos.

Se comparan los tres elementos en la Tabla VII, donde se aprecia que la ventaja del Co respecto a los demás es que la solubilidad crece al elevarse la temperatura, siendo ese efecto con Fe y Ni menos intenso.

TABLA VII: Solubilidad de W en Co, Fe y Ni a varias temperaturas (% en peso) [37-42].

	T ambiente	700 °C	1250 °C	1350 °C
Co	3,5 %		2,0 %-15,0 %	
Fe		4,5 %	5,0 %	9,0 %
Ni	5,4 %			5,0 %

Lo que sí es común y recomendable en los tres casos es que existe una reacción eutéctica en cada uno de ellos, lo que permite el tratamiento a menores temperaturas que la de fusión del metal: 1275 °C en CW-20%Co, a 1143 °C en CW-20%Fe y a 1342°C en CW-20%Ni.

### *1.2.3) Propuesta: diseño de un carburo cementado/metal duro con matriz metálica CrFe*

En esta sección, primero se indican brevemente algunos factores que puedan suponer ventajas de la aleación CrFe respecto al Co y segundo se enumera la literatura recopilada sobre experimentación de Cr en el sector del metal duro. En el presente trabajo, el Cr es el elemento mayoritario en la matriz, en respuesta al principal objetivo del proyecto: estudio de sustitución de Co por Cr, en la fabricación y ensayo de un material tipo carburo cementado.

Asociando con lo dicho sobre solubilidad de W en la matriz metálica, por ejemplo, el uso de Fe y Cr aporta una potencial mejora. El fenómeno de solubilidad de W y C participa activamente en el crecimiento de grano, dependiendo del grado de afinidad de estos elementos por la matriz. Si ésta es buena, las interacciones con la matriz “retienen” al W o/y al C, impidiendo su libre transporte y por tanto el crecimiento de partícula.

De este modo, el Fe y Cr poseen buena afinidad por el C, pero su efecto debe limitarse a la inmovilización del elemento, no a la formación de fases (carburos) inesperados y potencialmente fragilizadores [43].

Respecto a la presencia de Fe, como se dijo en el resumen, sí existen ensayos previos de éste como matriz de materiales para herramientas. Un ejemplo de buen resultado de estos trabajos es el siguiente: “Al comparar el comportamiento frente a oxidación del cermet (M2+0,5 %C)/TiCN con la de dos materiales comerciales utilizados para la fabricación de herramientas de corte, acero rápido y carburo cementado, se observa una clara superioridad del cermet. Los materiales comerciales sufren oxidación catastrófica promovida por los óxidos volátiles.” Se aclara que M2 es un grado de acero de alta velocidad, con contenidos de W, Mo y Cr [44].

En este momento se retoma parte de lo dicho en el resumen: no se han hallado similitudes en otras investigaciones en los que el Cr sea la parte mayoritaria en la matriz, pero sí diversos estudios en los que participa en la composición realizando objetivos particulares como aleante o dopante o que determinan cuestiones teóricas que pueden ser tenidas en cuenta. Se destaca uno de ellos como una de las razones fundamentales de la elección de Cr. Su objetivo es concretar si se produce solubilidad de Cr en CW y si es así, estudiar los mecanismos de difusión, fenómenos ambos que favorecerían la homogénea composición deseada en metales duros. Para ello, establece “parejas de

difusión”  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CW}$  a temperaturas de 1550 °C, 1650 °C y 1750 °C, cargas entre 0-10  $\text{KN}/\text{cm}^2$  y tiempos de permanencia de 3, 6, 12 y 18 horas. Se caracteriza con microscopía electrónica y medida de concentraciones (Cr, C y W) a diferentes profundidades y se comparan resultados con los obtenidos al probar también TiC, VC, NbC y TaC como pareja del CW. Se concluye que sólo aparece solubilidad en el caso del Cr, para el que se estima un coeficiente de difusión de  $D = 1,7 / 2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  y una energía de activación de  $E_a = 0,75 \text{ eV}$  [1].

Se prosigue la sección, enumerando los diferentes estudios y usos del Cr relacionados con metales duros. Los porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

#### 1.2.3.1) Cromo en la composición de la matriz metálica

Se comienza con un ensayo que prueba la resistencia a la corrosión de diversas variantes de compuestos  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})\text{-NiCr}$ , sustituyendo progresivamente Ni por Cr, desde unos porcentajes 16,4 % Ni - 1,2 % Cr hasta el par 11,7 % Ni - 6 % Cr. Los resultados indican un pequeño aumento de la dureza con el contenido de Cr y una mejora de la resistencia a la corrosión (en disolución  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con la introducción de Cr, encontrándose un ratio de corrosión mínimo con un 4 % de Cr [45].

Se ha utilizado como referencia también, un estudio parecido de sustitución gradual de Ni por Cr en la fase metálica de un material compuesto complejo: TiC (Bal.) - 9 % TiN - 19,5 % CW - 0,5 %  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  - 0,3 % C - 38 % (Ni-xCr). El significado de x es simbolizar el porcentaje de Cr dentro de ese 38 % de matriz metálica Ni/xCr (por ejemplo un valor de x de 50 % corresponde a un compuesto 38 % de matriz metálica mitad Ni y mitad Cr). Se estudian microestructura, dureza y tenacidad con valores de x de 0 %, 10 %, 20 % y 30 %. Se expone, a) el aumento de la cantidad de Cr: mejora la disolución del CW en la matriz, lo que es atribuido a la disminución de la temperatura de transición líquido/sólido de la matriz, eleva la tenacidad y aumenta la dureza, asociado al endurecimiento de la matriz base Ni por la solución sólida del Cr. b) Atendiendo a la microestructura, se aprecian dos tipos de core/rim, uno de grano regular y otro de grano inverso, afectando el Cr al crecimiento de los rims externos, al haber más Cr, se extienden y a la proporción de los tipo inverso respecto a los tipo regular, con más Cr, aparecen más inversos a costa de menos regulares [46].

Por último, en lo que respecta a la participación del Cr como parte de la fase matriz, se complementa con un estudio que habla sobre la posible influencia del método de introducción de Cr. Se preparan cuatro materiales de composición similar CW - 9 % Ni-2 %Cr y ese 2 % de Cr se añade al compuesto mediante cuatro mecanismos diferentes: a) Cr, b)  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , c) aleación Ni-18Cr y d) Cr +  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . No hay diferencias en el procesamiento, siguiendo todas las muestras técnicas convencionales. Se comprueba: en los compuestos a) y c) aparece una nueva fase consistente en carburos complejos en los que participa el Cr y en el b) un proceso de carburación debido al Carbono introducido por el método de adición de Cr (Carburo). Respecto a las propiedades, la dureza en los cuatro casos es similar, la mejor tenacidad aparece en la muestra d) (en la que no aparecen las incidencias anteriormente comentadas) y la mayor resistencia a la corrosión con la c), indicando una buena distribución de Cr en la matriz usando una aleación con Ni [47].

#### 1.2.3.2) Cromo como controlador de tamaño de grano

Apartándose de la labor tradicional de mejora del comportamiento a corrosión, que el Cr desempeña en los aceros, se encuentran estudios que hablan de otro posible papel del Cr ahora en el ámbito del metal duro: dopante con el objeto de controlar el tamaño de grano y que éste no aumente excesivamente durante la sinterización, ya que a menor tamaño de partícula, mejores propiedades.

En una investigación encontrada en la literatura [48], se estudia el efecto del  $\text{Cr}_2\text{C}_3$  (1 %) o VC (1 %) en un material comercial (CW-12%Co), junto a la aplicación de un procesamiento convencional y de punteras técnicas de sinterización (HIP, Hot Isostatic Pressing o prensado isostático en caliente, y SPS, Spark Plasma Sintering o sinterizado con plasma pulsado) que se presentarán más adelante.

Se prueban todas las posibles combinaciones dopante/técnica y aparecen los siguientes resultados: a) HIP+VC consigue los mejores resultados: una atractiva combinación de propiedades dureza/tenacidad. La eficiencia del dopante ha sido menor en SPS debido a los pequeños tiempos de procesamiento, b) las muestras con dopante poseen más porosidad, atribuido a que estos dificultan los fenómenos de difusión y flujo de la matriz, c) el uso de dopantes ha mejorado las propiedades, sobre todo comparando con el procesamiento convencional. Como posibles explicaciones de este último punto (no está claro el efecto de control de tamaño de grano) se ofrecen diversos estudios previos: i) la solubilidad del CW en la matriz disminuye [49], ii) la energía relacionada con el filo de los cristales de CW aumenta [50] y iii) se forman delgadas películas ricas en el dopante (Cr o V en este caso) en la superficie de los granos de CW, actuando como barrera a la difusión [51, 52].

En otro estudio similar, se ensayan los mismos dopantes ( $\text{Cr}_2\text{C}_3$  y VC) que se adicionan a un compuesto comercial CW-12%Co, probando dos tipos de grado: ultrafino y nanocrystalino. Se consolida mediante SPS y el objetivo es chequear si distintos sistemas de dopaje (variando los porcentajes de ambos dopantes, tomando valores 0 %, 0,5 % o 1 %) junto a la técnica de sinterizado rápido, son capaces de conservar el pequeño tamaño de grano de partida.

La información extraída se sintetiza en: a) el efecto del dopante siempre mejora las propiedades del compuesto (controla efectivamente el tamaño de grano), b) los mejores datos de dureza y tenacidad a la fractura se obtienen añadiendo sólo Vanadio, c) la mejor densificación ocurre en la muestra sin dopantes, d) se comprueba experimentalmente el hecho de que polvos con menor tamaño de partícula (mayor superficie total) sufren un crecimiento de grano durante el consolidado mayor, debido a que éste es un fenómeno impulsado termodinámicamente, asociado en parte a la energía superficial [53].

#### 1.2.3.3) Cromo, desarrollo de nociones teóricas

Para finalizar, incluir un trabajo que ha parecido especialmente útil debido a que aporta conceptos teóricos acerca del comportamiento del Cr en conjunción con CW [54]. En su introducción teórica, adelanta la posibilidad de encontrar carburos de Fe y Cr debido a su alta afinidad con el C, lo que en teoría fragilizará el compuesto y reducirá la resistencia mecánica [55, 56]. Se preparan tres compuestos de estructura CW-10%M, donde M corresponde a: i) Fe, ii) 50 % Fe y 50 % Ni, y iii) 33 % Fe + 33 % Ni + 33 % Cr. No se usan productos comerciales si no que las mezclas se preparan como parte de la investigación, molienda de baja energía, siendo consolidadas por vía convencional. Añade una cuarta variante que es obtener un sistema parecido al iii) pero con menor cantidad de Cr y siendo generado con técnicas de recubrimiento (pulverización), esperando por tanto únicas características superficiales y una mejor homogeneización [57-59].

Los resultados se resumen: a) en la muestra con sólo Fe no aparecen carburos basados en Fe, sólo la fase ferrita, austenita y la correspondiente al CW. Se atribuye a una buena elección del % C de partida, que mantiene al estado final del compuesto dentro de la zona de las dos fases del diagrama ternario del sistema Fe-W-C (ver Figura 10) [60], b) en la opción 50 % Fe + 50 % Ni tampoco aparecen carburos de estos metales, sólo la fase austenita. Es esperable por otra parte debido a la naturaleza del Ni: estabilizador austenítico [61, 62] y a la baja afinidad con el C. Respecto a la microestructura, es menos homogénea que en el primer caso, apareciendo acumulaciones de fase

metal en algunas zonas, c) atendiendo a la variante 33 % Fe + 33 % Ni + 33 % Cr, el análisis muestra carburos de tipo  $\text{Cr}_x\text{C}$  en particular  $\text{Cr}_2\text{C}$ . El equipo investigador lo explica por la mayor afinidad por el C del Cr respecto de la del W, lo que tiene también como consecuencia que aparezca más W libre y por tanto más solución de éste en la matriz que en los ensayos previos. También recoge esta información teórica para prevenir de la dificultad de eliminación de porosidad en los compuestos con Cr, cuándo se usa más cantidad que en los estudios comentados de dopaje para control de tamaño de grano ( $\leq 1\%$ ).

De esta sección, se pueden extraer conclusiones muy importantes a la hora de adicionar Cr a los carburos cementados, entre las que cabe destacar: potenciales mejoras en propiedades (dureza, tenacidad, resistencia a la corrosión) y recomendaciones para la parte práctica, se deberá prestar atención a la presencia de carburos no deseados en los carburos cementados obtenidos, por la alta afinidad del Cr por el C.

### 1.3) *Procesado de carburos cementados/metales duros*

Se estructura este capítulo para definir aquellas técnicas y métodos vinculados a la parte experimental: primero con una revisión y breve clasificación de la tecnología metalúrgica, segundo con el desarrollo teórico de la aleación mecánica y, finalmente, se recoge teoría de sinterizado. En particular, se trata el método de consolidación con la técnica FAHP, usada en la parte práctica del proyecto, tal y como se adelantó en el resumen.

#### 1.3.1) *Procesado por vía pulvimetalúrgica*

Las rutas de procesado más populares de los materiales metálicos son la fundición, los tratamientos térmicos y la pulvimetalurgia. Esta última es un proceso que comprende las operaciones de conformado de polvo (metálico, cerámico o compuesto) para obtener una preforma manejable, la aplicación de temperatura en una atmósfera controlada durante un tiempo suficiente para obtener una pieza sinterizada cohesionada al enfriarse y las operaciones de acabado, opcionales o no, que pueden ser tales como prensar de nuevo la pieza sinterizada, tratamientos térmicos, infiltraciones de la porosidad con otros metales, etc [63,64]. Básicamente, como se observa en la Figura 11, este proceso consta de dos fases principales, una de obtención de los polvos a tratar 1) y 2) y otro de conformado o consolidación de éstos 3).

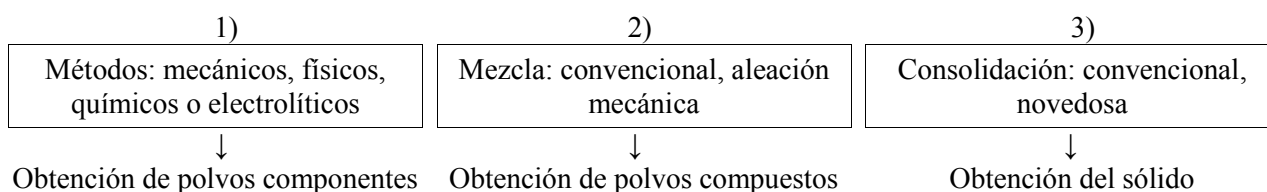


FIGURA 11: Ruta pulvimetalúrgica.

La pulvimetalurgia, si se la compara con la fundición, presenta múltiples ventajas. Cabe destacar la libertad a la hora de seleccionar la composición y las materias primas iniciales y la homogeneidad estructural y química alcanzada en la aleación, requiriendo apenas tratamientos térmicos de post-procesado [65-70]. Respecto al uso en la industria, permite obtener piezas en grandes series de fabricación, con aplicaciones en el sector automovilístico o en la industria energética, entre otros. Reduce considerablemente los costes, al ser más económica que las técnicas tradicionales como el mecanizado y la forja, y se emplea cuando es necesario obtener piezas de excelente calidad, de pequeño tamaño y dimensiones exactas.

Respecto a las ventajas de la pulvimetalurgia frente a otras formas de fabricación [71]:

- a) En ciertos casos, la pulvimetalurgia es la única forma de producir determinadas piezas con determinados materiales, por ejemplo, materiales compuestos con matriz metálica.
- b) Ausencia de mecanizado, que implica ahorro de material y energía. Esta ventaja implica que la industria pulvimetalúrgica en muchas ocasiones sea especialmente apta en la producción de grandes series, caso en el que el uso del mecanizado influiría decisivamente en el coste total del producto.
- c) La pulvimetalurgia permite obtención de formas complejas y fácilmente reproducibles.
- d) Existe gran variedad de materiales que pueden ser procesados por pulvimetalurgia.

Se pasa ahora a enumerar distintas técnicas de obtención de polvos y consolidación, con un enfoque clasificatorio consistente en que factor práctico tienen como objetivo de mejora.

Comentar que ciertas cuestiones son comunes a todos los grupos:

- a) La necesidad de protección del ambiente de trabajo mediante atmósferas inactivas para evitar contaminaciones. Se generaliza en el objetivo general de control de la calidad.
- b) La aplicación de criterios económicos/tecnológicos consistentes con el ahorro de recursos, optimización, restricciones, etc. Como ejemplos: i) utilizar procedimientos más baratos aunque menos eficientes si los requerimientos de calidad así lo permiten, ii) cuando más cara es la tecnología, mayor serán los lotes a fabricar para poder ser rentable, iii) compromisos como el menor tamaño de partícula mejora las propiedades pero encarece el manipulado del polvo, iv) existirán limitaciones acerca del producto: componentes, tamaños, formas y cantidad máxima a fabricar. v) Se recuerda que el objetivo operativo principal es el de aumentar la densidad (eliminar porosidad) para augurar unas buenas propiedades del sólido sinterizado.

Algunas técnicas conservan el enfoque convencional, mejorando simplemente algún aspecto concreto como la densidad en verde (WCP -Warm Compression Process-, o proceso de compresión en caliente, y HVCS -High Velocity Compression System-, o sistema de compresión a alta velocidad).

Otras se reducen a modificar los polvos de partida (componentes, composición, tamaño, microestructura, etc.) mediante mezclados, procesos de difusión o tratamientos térmicos. Se destaca la molienda de alta energía o aleación mecánica, que consigue composiciones fuera del equilibrio y las técnicas basadas en solidificación rápida para luego moler (MEM -Melt Extraction Method-, o método de extracción mediante fundido).

Las hay centradas en activar la sinterización, tanto en fase líquida (actuando sobre la difusión), como sólida. Puesto que la sinterización es termodinámicamente impulsada, un medio es reducir el tamaño de partícula para disponer de la mayor superficie total posible (y por tanto la mayor energía superficial) mejorando así el proceso. El MIM (Metal Injection Molding), o moldeo de metales por inyección, combina los efectos positivos de la difusión en fase líquida y de reducción del tamaño de grano, ya que suele combinar la utilización de polvos de tamaño muy pequeño con la sinterización con fase líquida.



Otro grupo de procesos se basan en aplicar presión y temperatura simultáneamente durante cierto tiempo (P, T y t son las variables principales a considerar). El más sencillo es el forjado en caliente. El HIP (Hot Isostatic Pressing), o prensado isostático en caliente, consiste en encapsular el polvo en un recipiente contenedor que se prensa isostáticamente a altas temperaturas aplicando la presión a través de un gas [72].

Otra opción es emplear métodos rápidos que inhiban el crecimiento de grano, al limitar el tiempo en el que pueda estar ocurriendo. MWS (Micro Wave Sintering), o sinterizado de microondas [73, 74], que es transmitido desde la industria de la cerámica, provoca elevados ratios de calentamiento al aislar eficientemente (capa cerámica, atmósfera protectora, aislante) la muestra. El SPS (Spark Plasma Sintering), o sinterizado con plasma pulsado [75-81], alimenta calor haciendo pasar corriente eléctrica través de los punzones. La particularidad es que lo hace en forma de pulsos de alta frecuencia generando diferencias de potencial entre cada partícula y las cercanas, creando circulación de chispas por “canales” de plasma que favorecen la difusión y reduciendo porosidad mediante crecimiento de cuellos. Otras técnicas rápidas a las que hace referencia la literatura son: HFIHS (High Frequency Induction-heated Sintering), o sinterizado con calentamiento mediante inducción a alta frecuencia [82], ROC (Rapid Omni Compaction), o compactación omnirápida [83], PPS (Pulse Plasma Sintering), o sinterizado por pulso de plasma [84] y UPCR (Ultrahigh Rapid Hot Consolidation), o consolidación de calentamiento ultrarrápido [85].

A modo de comparación, la Tabla VIII ofrece propiedades características de sinterizaciones con diferentes técnicas de carburos cementados CW-Co.

TABLA VIII: Propiedades del carburo cementado CW-Co, según la técnica de sinterización [86].

Técnica de sinterización	Tamaño de grano después del sinterizado ( $\mu\text{m}$ )	Dureza HV (GPa)	Tenacidad a la fractura ( $\text{MPam}^{1/2}$ )
Hot pressing	169	20,8	13,5
Hot isostatic sintering	200 – 400	19,1 – 17,4	11,0 – 11,5
High frequency induction heating	320	18,9	12,0
Spark plasma sintering	50	22,5	11,0
Isostatic pressing and sintering	150	19,3	13,0
Hot isostatic pressing	100	18,4	13,5

Finalmente, se emplean procedimientos sustentados en tecnología aditiva. Altamente energéticos, proporcionan cero poros ya que consiguen fundir todo el material. La opción denominada “Powder Bed” o lecho de polvos, sinteriza mediante rayo láser microcapas, mientras que un mecanismo nivelado va bajando el recipiente para poder continuar con el consolidado (que por tanto ocurre de abajo arriba). Es un procesado más lento, sólo apto para materiales monocomponente. Mayor versatilidad consigue el sistema “Powder Feed” o alimentación de polvos, que puede ser usado para la adición de diversas capas y distintos componentes, otorgando buena precisión y acabados. Un subsistema de depósito y provisión alimenta de polvos al haz láser, el cual mediante el equipo de guiado, se coordina con el suministro de polvo para ir sinterizándolo conforme llega. Si son filamentos o alambres, se denominará “Wire Feed” (alimentación de filamentos). Para piezas especialmente complicadas, se puede acudir a la tecnología de impresión en 3D, las cuales sólo construyen la forma, luego se ha de eliminar el ligante y sinterizar. En el ámbito del que se habla

recibe el nombre de “Precision Ink-jet Powder Feed” (alimentación mediante inyección de precisión).

### *1.3.2) Aleación mecánica (AM)*

Uno de los objetivos en la fabricación de carburos cementados o metales duros (y de materiales compuestos en general) es la fina y homogénea dispersión de las partículas de refuerzo en la matriz. Por lo que se deben de evitar aglomeraciones de éstas [87]. Cualquier diferencia entre las partículas, en tamaño, densidad, geometría, etc., puede derivar en dicho agrupamiento, por lo que uno de los temas a controlar es la homogeneización de las propias partículas de polvo [88], antes de iniciar el proceso de consolidación.

Un paso clave del proceso de fabricación, donde se puede solventar el problema, es la mezcla. La molienda de alta energía por bolas, desarrollada por Benjamin en investigaciones de superaleaciones base Ni endurecidas por dispersión de óxidos [89], ha resultado favorable en multitud de casos a la hora de mejorar la distribución de partículas en matrices metálicas [90-96].

Aleación mecánica es el proceso en el cual polvos diferentes son molidos juntos, involucrando una transferencia de materia dirigida a obtener una aleación homogénea mediante repeticiones del ciclo deformación-soldadura-fractura. El resultado es que cada partícula de polvo posee una distribución homogénea de los materiales de partida, que ha sido prediseñada. El término molienda mecánica suele reservarse para los casos en los que no ocurre transferencia de materia [97].

Esta capacidad de alear desde la mezcla componentes muy distintos es una de las principales ventajas del método, pues puede ser usado en multitud de aplicaciones de fabricación “a la carta” de materiales con unas propiedades muy específicas.

#### 1.3.2.1) Mecanismos en la aleación mecánica

La aleación mecánica ocurre en el estado sólido, a bajas temperaturas (temperatura ambiente en general), por lo que no hay que preocuparse por cuestiones teóricas como temperaturas de fusión o límites de solubilidad entre los diferentes componentes de la mezcla. Es una técnica de no equilibrio que sucede en un estado metaestable, que es aquel en el que un sistema se sitúa entre dos estables, uno de más energía y otro de menos, de manera que pequeños cambios energéticos hacen que el sistema salte hacia arriba o abajo según se le ceda o robe energía.

La idea básica es que aplicando una cierta cantidad de energía (mediante fuerzas o presiones externas, fundiendo, evaporando, irradiando) de manera recurrente, se pueden conseguir materiales con unas determinadas propiedades en una fase metaestable, a partir de la cual se puede “modelar” su estructura y propiedades según la necesidad [97].

Se inicia el proceso con la introducción del polvo (o mezcla de polvos) en las proporciones preestablecidas en el interior de la vasija, junto con los útiles de molienda. Los choques pueden ser bola-polvo-bola o bola-polvo-pared interior de la vasija. En ellos las partículas de polvo son sometidas, durante tiempos de microsegundos, a grandes tensiones que pueden ser del orden de MPa o incluso de GPa en función del tipo de molino [98]. En la Figura 12 se interpreta el impacto bola-polvo-bola.

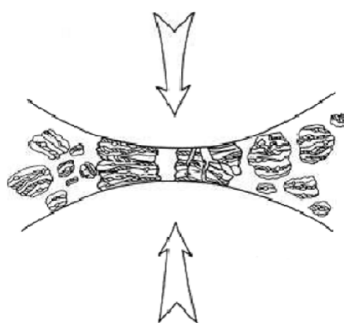


FIGURA 12: Impactos de polvo entre bolas durante la AM [99].

Los continuos impactos inducen la repetida deformación, fractura y soldadura de partículas. Normalmente se llega a una etapa del proceso en la que existe un equilibrio entre la soldadura fría y la fractura, resultando polvos con una microestructura muy homogénea [100]. Hasta esta etapa han podido suceder diferentes cambios en el polvo de partida: externos, internos y físicos [101].

Respecto al proceso teórico, hay tres posibilidades conforme a las diferentes combinaciones de dos tipos de fase, dúctil y frágil: son dúctil-dúctil, dúctil-frágil y frágil-frágil. Se establece que la mezcla correspondiente al presente proyecto es dúctil-frágil, por lo que es el mecanismo que se detalla. Para más información sobre los otros dos mecanismos: Benjamín *et al.* [102] describieron el mecanismo de molienda en el sistema de dos materiales dúctiles, y para el caso frágil-frágil hay disponibles desarrollos teóricos [103] y experimentales (molienda de SiC-BCN) [104].

Mezcla de polvos dúctil-frágil (CrFe: dúctil, CW: frágil). La aleación mecánica con este tipo de materiales se caracteriza por ser un proceso rápido de dispersión y posterior difusión, donde las partículas frágiles según van fracturándose son envueltas dentro del material dúctil. Se produce el afinamiento de las partículas, la homogeneización del material y un endurecimiento por dispersión [105]. Más detalladamente, la evolución es: como consecuencia de las múltiples colisiones, durante la etapa inicial del proceso el componente dúctil se deforma, mientras que por el contrario, el componente frágil sólo se fractura. Posteriormente se produce la soldadura entre las partículas planas del material dúctil, pero ahora con partículas frágiles que quedan atrapadas entre las dúctiles. Estas partículas compuestas continúan creciendo por soldaduras hasta que se fracturan. Las sucesiones de soldadura y fractura desembocan en partículas equiaxiales de tamaños uniformes [106]. Así, la Figura 13 resume el proceso de aleación mecánica cuando los polvos iniciales son dúctil-frágil.

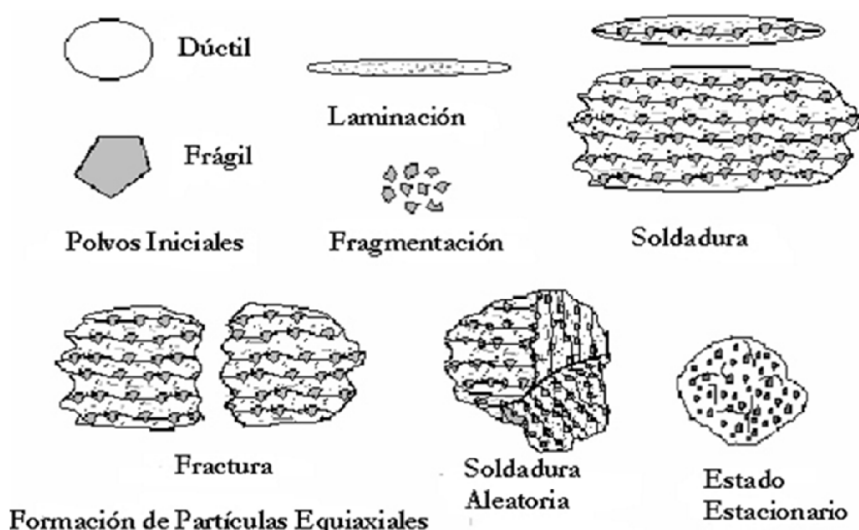


FIGURA 13: Etapas de aleación mecánica, material dúctil-frágil [107].

Las etapas representadas en la Figura 13 son: a) materia prima, b) deformación de las partículas dúctiles y fractura de las frágiles, c) predominio de la soldadura y formación del polvo compuesto, d) endurecimiento del polvo y fractura, e) formación de granos equiaxiales unidos mediante soldadura y f) afino de la estructura y homogeneización del material.

Para finalizar la introducción, se define mejor el estado de equilibrio. Se logra cuando se compensan la tasa de soldadura que tiende a aumentar el tamaño medio de partícula (las partículas más pequeñas son capaces de resistir la deformación sin fracturarse y tienden a soldarse en piezas más grandes) y la tasa de fractura, que tiende a disminuir el tamaño promedio de partícula. La tendencia global es unificar las partículas muy finas y muy grandes hacia un tamaño de partícula intermedio de rango de variabilidad estrecho, con límite inferior, como se puede comprobar en la Figura 12, definido por el radio de las bolas y el espacio más pequeño que queda entre ellas al chocar [99]. En esta etapa, cada partícula contiene los componentes iniciales, en la proporción en la que se mezclan.

### 1.3.2.2) Factores de control de la aleación mecánica

Las dos magnitudes fundamentales que afectan a la efectividad de la molienda mecánica son: a) la energía mecánica suministrada a las partículas en cada colisión y b) la probabilidad de colisión. Son difíciles de gestionar directamente, en la práctica, se trata de dirigir el proceso con variables que afectan a dichas magnitudes y que se enumeran en esta sección.

#### 1.3.2.2.1) Tipo de molino

Molino planetario: se hace detalle en esta opción al ser la usada en este trabajo de investigación. Debe su nombre al movimiento de la vasija en su interior, adquiere un movimiento circular y otro rotacional alrededor de su propio eje como se muestra en la Figura 14. Como ventajas se pueden destacar la facilidad para la carga/descarga de la vasija y altas velocidades de impacto. Como inconveniente, que el desgaste de los materiales de las paredes o de las bolas forme contaminación y, que por falta de control de la velocidad, las bolas se pueden quedar girando en la periferia [97]. Otros tipos de molino empleados comúnmente son el Atritor y el vibratorio.

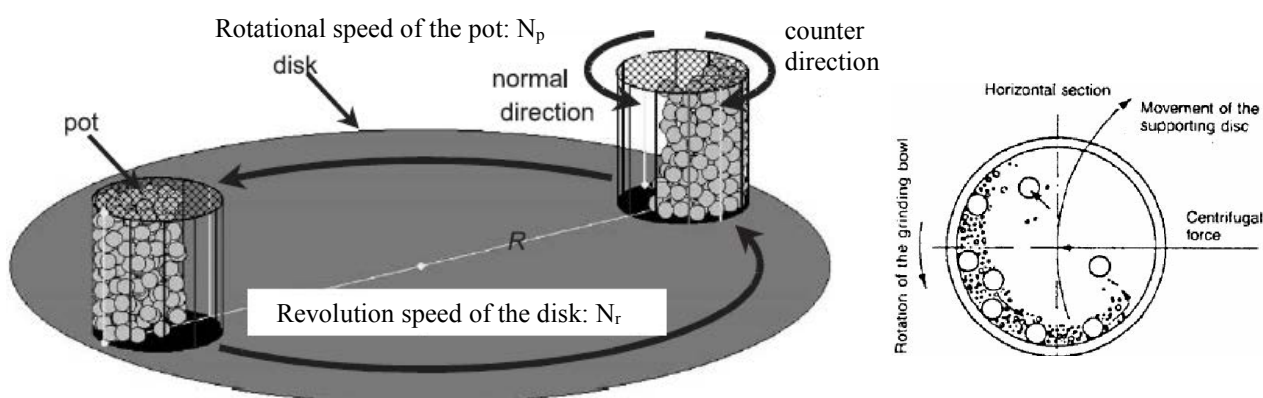


FIGURA 14: Esquema molino tipo planetario [108].

#### 1.3.2.2.2) Vasija

El material utilizado para la vasija de la molienda es muy importante, primero porque se debe usar una opción que permita moler, si se selecciona más blanda por ejemplo, es probable dañar la vasija. Segundo, debido al impacto de las bolas y del polvo en las paredes internas de recipiente, puede

desprenderse material e incorporarse al producto final (riesgo de contaminación de la muestra). La forma del recipiente y sobre todo el diseño del contenedor también influyen significativamente.

Para el llenado de la vasija es necesario que haya suficiente espacio para que las bolas, el polvo y el ACP (*sección 1.3.2.2.7*) den vueltas libremente en la vasija. Sin embargo, introducir más material haría más eficiente el proceso (entendiéndolo desde el punto de vista de productividad). Generalmente, una regla que balancea ambos compromisos es dejar un 50 % de la vasija vacía.

#### 1.3.2.2.3) Medio de molienda (bolas)

Respecto al material, indicar lo mismo que en el caso de la vasija. La masa de cuerpo de molienda introducida al sistema se determina con la relación número de bolas–tamaño–densidad. Si no se consigue el mínimo de energía como para permitir la evolución hasta el estado de equilibrio o se quieren reducir los tiempos de molienda, es más recomendable para aumentar la masa elegir bolas más densas, que introducir más o de mayor tamaño. Con las últimas elecciones se perderá parte de la energía al aumentar demasiado la frecuencia de choques. En cualquier caso, las bolas introducidas para ejercer la masa deseada no deberían superar el 40-50 % del volumen del recipiente, para que no se entorpezca su movimiento [109].

Ratio bolas/polvo: se puede definir en volumen o en masa y es un aspecto clave. Si se aumenta esta razón, por ejemplo aumentando el número de bolas, la probabilidad de que una partícula sufra una colisión crece, sencillamente porque estaría rodeada por un número de bolas mayor en el mismo volumen. En consecuencia, la energía transferida a las partículas de polvo aumenta y el tiempo de molienda disminuye. La razón bolas/polvo en peso suele variar de 1 a 10 [102, 103, 105, 110-114], en nuestro caso (molino planetario) el valor de esta razón es 10 [97].

#### 1.3.2.2.4) Atmósfera de molienda

El principal efecto del ambiente de molienda es la contaminación del polvo, por lo que se suele trabajar en atmósferas inertes. Comúnmente, la carga y descarga de los polvos se realiza dentro de campanas de atmósfera controlada con guantes y a las vasijas de molienda previamente se les ha hecho vacío o han sido llenadas de un gas inerte como por ejemplo Ar o He.

#### 1.3.2.2.5) Velocidad de molienda

La velocidad de molienda, junto con el tiempo, son los parámetros más importantes a tener en cuenta, puesto que son los que influyen en mayor medida en las propiedades del material. Cuanto más rápido gire el molino mayor será el aporte de energía a las bolas de molienda y, por consiguiente, al polvo. Ahora bien, dependiendo del tipo de molino utilizado existen ciertas limitaciones a la velocidad máxima, por encima de este valor crítico, existe la posibilidad de que las bolas de molienda se adhieran a las paredes del recipiente.

Para añadir un ensayo práctico, en la investigación realizada sobre el material tipo metal duro Cu-NbC, con un 30 % en peso de refuerzo, los polvos de la mezcla fueron molidos a velocidades de 100, 200, 300 y 400 rpm en un molino planetario. El resultado fue un aumento de la dureza y de la densidad, confirmando que con el aumento de la velocidad (y por tanto aporte de energía) se afina y homogeniza el tamaño de partícula [115].

#### 1.3.2.2.6) Tiempo de molienda

Recomendaciones sobre su elección son: debe de ser suficiente como para llegar al estado de equilibrio a través de los balances soldadura/fractura explicados y para que el polvo experimente los cambios necesarios para llegar al objetivo. Por otro lado, no debe de exceder ese valor pues sólo se añadirían aspectos negativos como la contaminación (vasija, cuerpo moedor, atmósfera) [97].

Como en el caso de la velocidad, al ser el tiempo otro factor principal, se añade una referencia práctica: en el caso de Fe-TiCN 50 % en peso de refuerzo, molido a 400 rpm en atmósfera de argón, se han comprobado microestructuras afinadas y composiciones homogéneas, aumentando la dureza y la densidad relativa con el tiempo de molienda [116].

La Figura 15 expone la relación entre el tamaño de partícula y el tiempo de molienda, para dos valores de ratio bolas/polvo.

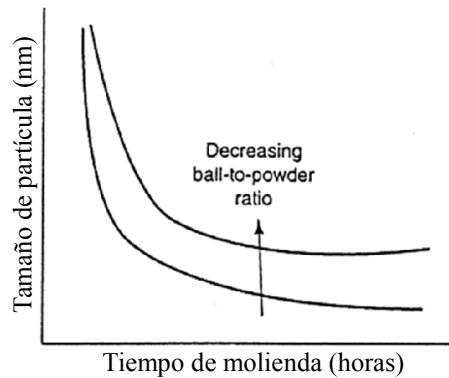


FIGURA 15: Afinamiento del polvo, relación con tiempo de molienda y ratio bolas/polvo [117].

#### 1.3.2.2.7) Agente controlador del proceso (ACP)

En la *sección 1.3.2.1)* ha aparecido continuamente el concepto de evolución del sistema en un proceso que lleva al equilibrio. En algunas situaciones, determinados sucesos inhiben el desarrollo correcto del mecanismo: si los polvos a mezclar son excesivamente dúctiles o las interacciones con el cuerpo moedor y/o las paredes de la vasija son intensas, el fenómeno de soldadura puede imponerse en la etapa inicial del proceso, formar aglomerados y dificultar de tal manera los sucesos de fractura que no se pueda continuar el curso normal. Para evitarlo, se añaden a la mezcla pequeños porcentajes (1 % - 5 % del peso, la proporción óptima depende de la naturaleza del polvo de partida y de la pureza requerida en el polvo final [97]) de sustancias que funcionan como lubricante.

Generalmente se trata de compuestos orgánicos, en estado sólido (molienda en seco), líquido (húmeda) o gas. El lubricante se aplica para reducir la soldadura, el agente se fija sobre la superficie de las partículas de polvo y disminuye la energía de colisión, evitando así la formación de aglomerados y permitiendo el avance del proceso. Este comportamiento de absorción superficial y limitación de soldaduras, es observado en la Figura 16.

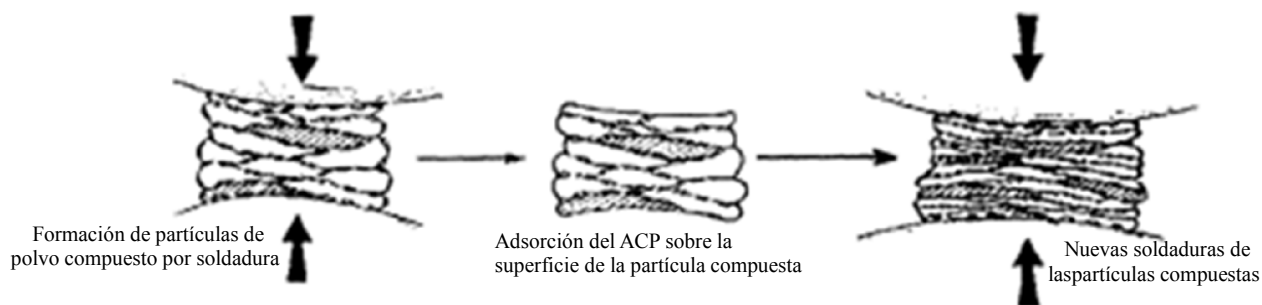


FIGURA 16: Proceso de molienda mecánica, proceso de adsorción de ACP [118].

El aspecto negativo es que la mayoría de estos componentes se descomponen durante la molienda, interactuando e incorporándose al polvo. Dado que la mayoría están compuestos por H, O y C, aparece un riesgo de contaminación por estos elementos [119].

#### 1.3.2.2.8) Temperatura en la molienda

La temperatura en la vasija es de difícil control, al ser en la práctica consecuencia de otros factores de molienda: ratio de masas bolas/polvos, velocidad, tiempo, etc. Acerca de sus efectos, un aumento de temperatura puede resultar beneficioso ya que favorece la difusión y homogeneización del producto final, pero en algunos casos, puede tener el efecto negativo de inducir cambios a fases o modificaciones (tratamiento térmico imprevisto) indeseadas.

Para completar esta sección, aclarar que se trata de un sistema complejo, de múltiples variables de intensa interdependencia. Por ejemplo, el tiempo de molienda óptimo dependerá del tipo de molino, del tamaño de las bolas, de la temperatura de molienda, etc. Por ello, a pesar de numerosos esfuerzos, la comprensión del proceso de aleación mecánica no es aún completa, sino que deja un amplio margen a la investigación, desarrollo y optimización del proceso. Así, se plantea como posible mejora el desarrollo de variantes del proceso original, reduciendo tiempos y costes [120].

### 1.3.3) Consolidación de polvos: prensado convencional, sinterizado. Técnica FAHP

Esta sección es ocupada por aquellos aspectos teóricos del segundo paso crítico de la parte experimental, el consolidado de los polvos obtenidos mediante aleación mecánica.

#### 1.3.3.1) Prensado convencional

Continuando con la perspectiva de prolongar sólo aquellas nociones acordes con el trabajo a desempeñar, que desarrolla procedimientos avanzados, se deja de lado el uso convencional: prensado, para disponer los polvos en una forma con la suficiente consistencia (se denomina muestra en verde) para ser manipulado y posterior sinterizado en horno elemental.

Se añade aquí simplemente algún dato cuantitativo e ideas alusivas al prensado, puesto que la operativa a llevar a cabo involucrará fenómenos de compactación uniaxial en matriz cilíndrica (la técnica FAHP entrega presión y temperatura al mismo tiempo). Así, en la Figura 17, se observa que conforme aumenta la presión de compactación, la densidad del comprimido se aproxima a la del material en su forma sólida.

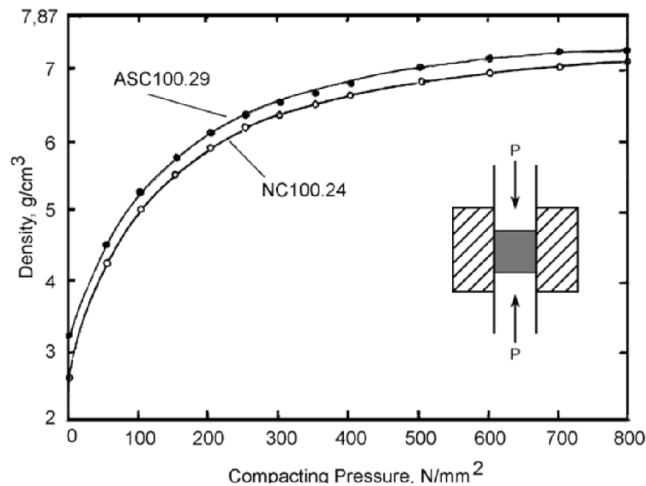


FIGURA 17: Curvas densidad vs presión de compactación para polvos comerciales de Fe [121].

Un factor importante en la relación prensado/densificación es la distribución del tamaño de las partículas: si todas son del mismo tamaño, es inevitable cierta porosidad al momento de compactarlas. En teoría, una porosidad de por lo menos 24 % en volumen [122]. Por ejemplo, si se observa una caja llena con pelotas de tenis, se nota que siempre hay espacios vacíos entre ellas. Al introducir partículas más pequeñas en la mezcla de polvo, se llenan los espacios entre las partículas grandes del polvo y de esa manera se obtiene una densidad superior.

#### 1.3.3.2) Teoría de sinterización

Un primer acercamiento a la sinterización, asequible por su carácter práctico es: “la cohesión de partículas individuales por la acción combinada de calor y la temperatura [123]”. Definiciones más técnicas son:

ISO: “Tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas [124]”.

F. Thümmler: “Proceso de transporte de masa térmicamente activado que conduce al reforzamiento entre las partículas y/o el cambio de la porosidad y su geometría, acompañada de una reducción de la energía libre. En el proceso, puede tener lugar una fase líquida [125]”.

El principal objetivo de la sinterización es la eliminación de porosidad, lo que es lo mismo, la densificación del sistema (lo que se aprecia en la práctica en la contracción de las dimensiones de la probeta). Sus características principales son: a) reducción de la entalpía libre del sistema, que representa la fuerza motriz del proceso de sinterización, debido a: i) disminución del área específica debido a la iniciación y/o crecimiento de los contactos, ii) reducción del volumen de poros y de su superficie, iii) eliminación de los estados de no equilibrio de la red. b) La posibilidad de existencia de fase líquida, del componente con menor temperatura de fusión [125].

En resumen se trata de un proceso térmicamente influenciado, activado e impulsado por cuestiones termodinámicas, en el que mediante el transporte de masa (fenómenos de difusión principalmente), se reduce la superficie libre total y por tanto la energía asociada a ella. Se consigue el gradual solidificado gracias al aumento paulatino del contacto entre partículas, cambiando la geometría de poros en un modo encaminado a su cerramiento y desaparición.



Los párrafos anteriores se pueden condensar en una división de la sinterización en tres etapas: a) inicial: extensión de uniones y contactos entre partículas, formación y crecimiento de cuellos de enlace, b) intermedia: densificación y crecimiento de partícula, los poros se mantienen abiertos, fluye gas de dentro a fuera, c) fase final con espacio de poros cerrado, los poros se cierran y no fluye gas de dentro a fuera [125]. La Figura 18 recoge estas tres etapas.

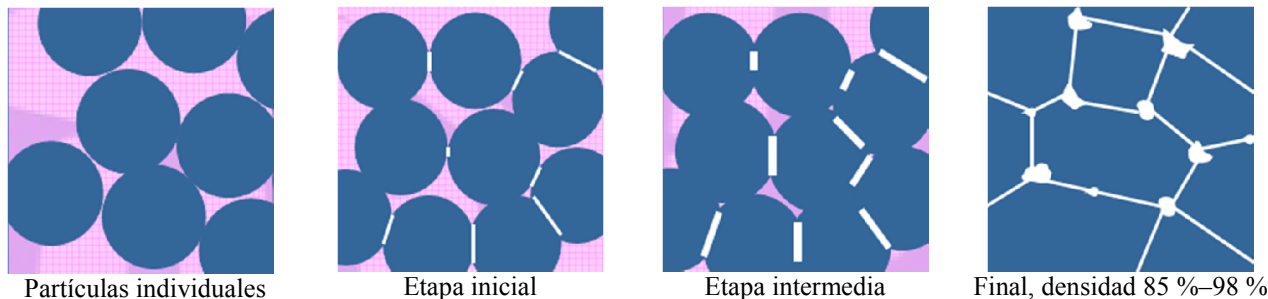
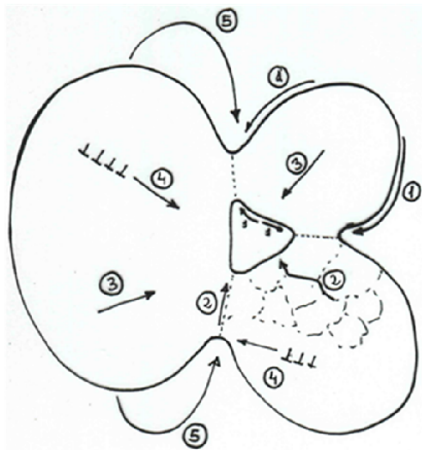


FIGURA 18: Teoría de sinterización, etapas [126].

Durante la primera fase ocurre una disminución de energía, sin apenas cambio dimensional. En el segundo paso se produce una red coherente de poros, es decir, se reacomodan las partículas para disponer una nueva estructura mínima en energía, es por tanto la etapa donde se produce un mayor cambio dimensional y la mayor parte de la densificación. En la última etapa, los poros aislados adquieren una esfericidad cada vez mayor, produciéndose una mayor densificación y una disminución de la porosidad en la mayoría de los casos. Aunque la literatura usada no lo hace, se incluye una última etapa que conlleva una idea práctica importante: si se deja avanzar el proceso únicamente ocurrirá el crecimiento de grano, con poca o nula eliminación de porosidad. Lo que en la mayoría de los casos no es favorable.

La introducción definitoria se complementa también con los mecanismos de transporte de material, que como se ha indicado son proveedores de densificación. Se pueden clasificar en: a) mecanismo de adherencia, aparece en cualquier tipo de contacto, aunque su relevancia es poco destacable, b) restauración y recrystalización, son incapaces de producir un proceso de sinterización por si solas, pero tienen importancia porque aparecen en polvos con grandes deformaciones y también durante el crecimiento de grano, c) proceso de evaporación y recondensación, puede llegar a ser el dominante durante la sinterización en algunos casos, aunque el problema que tiene es que no produce contracción alguna, d) proceso de difusión superficial, produce el redondeo de las superficies externas e internas de los poros, apareciendo preferentemente a bajas temperaturas debido a la baja energía de activación que requiere, al producirse no provoca ni densificación ni contracción de los poros, e) proceso de difusión por límites de granos, implica la existencia de contracción, aunque esta no puede ser explicada solamente por la aplicación del mismo, f) proceso de difusión merced a un mecanismo de vacantes, controla los procesos de difusión en función de la disposición geométrica de las fuentes y los sumideros de vacantes [125].

Los mecanismos de transporte de materia, no sólo afectan a la densificación, sino que también proporcionan la deseada homogeneización de componentes en la microestructura consolidada. La Figura 19 contiene los mecanismos de transporte de masa anteriormente enumerados, en particular aquellos más importantes.



Mecanismos de transporte de masa:

- 1) Difusión superficial
- 2) Difusión por borde de grano
- 3) Difusión en volumen
- 4) Fluencia plástica. Movimiento de dislocaciones bajo  $\sigma$  entre cuello y partícula, sobre todo en partículas muy deformadas
- 5) Evaporación condensación

FIGURA 19: Mecanismos de transporte de masa[127].

Finalizando con la exposición teórica, simplemente se incluyen los principales factores de influencia sobre el proceso de sinterización [128]:

- a) Temperatura y activación termodinámica. La difusión se activa enormemente entre 1120 – 1300 °C: i) se acelera el movimiento de átomos entre partículas (mayor crecimiento de cuellos), ii) se impulsa la reducción de superficie durante el consolidado (sinterización activada), iii) aumenta la densidad conseguida por la sinterización, iv) se extiende el grado de homogeneización, v) mejora el tipo de porosidad (redondeada y cerrada).
- b) Tiempo, balance grado de eliminación de porosidad / crecimiento de grano.
- c) Atmósfera, contaminación, mismas cuestiones que en la aleación mecánica.
- d) Composición del material: diseño según objetivo y materiales de partida, tamaño de partícula, etc.
- e) Aleantes, por ejemplo, dopantes para el control de tamaño de grano.
- f) Contenido de lubricantes: ligantes previos para facilitar manipulados.
- g) Velocidades de calentamiento y enfriamiento, relación  $\Delta\text{Temperatura} / \Delta\text{tiempo}$ .

Los diferentes tipos de sinterización, en función de sus parámetros, son [129]:

- a) Estado (líquido, sólido, supersólidos, reactiva).
- b) Activación de la energía (tamaño de partícula, forma, sistema aleación).
- c) Temperatura (Alta  $T > 80\% T_f$ ).
- d) Atmósfera (vacío, gas inerte,  $N_2-H_2$ ).
- e) Presión (atmosférica, presión-asistida).
- f) Horno (mufla, empujadores, rodillos, cinta, viga galopante).

Las cuestiones relativas a sinterización en estado líquido, han tenido y tienen mucha importancia

por ser la que se da en el procesamiento tradicional: mezcla + compresión a muestra en verde + sinterizado en horno. Sobre ella se introduce un único punto, que más adelante en la parte experimental, servirá como un modo de evaluar el proceso de consolidado de los polvos.

En la Figura 20 se suministra una idea del comportamiento teórico, respecto a la contracción, que debe seguir una correcta sinterización en estado líquido con buenos resultados de densificación. Como se observa, la curva va modificando su pendiente según avanza el tiempo de proceso, reflejando las diferentes etapas teóricas innatas a la sinterización. En este caso, por consistir en el modo con estado líquido, las etapas se concretan en: a) reacomodamiento, b) mecanismos de solución-reprecipitación y c) densificación de la red de partículas. Se observa en la Figura 20, que cada etapa enumerada corresponde a un tramo de la curva, por ejemplo, la primera etapa (a) es bastante rápida y la última (c) se aproxima a una horizontal (tendencia asintótica con el tiempo).

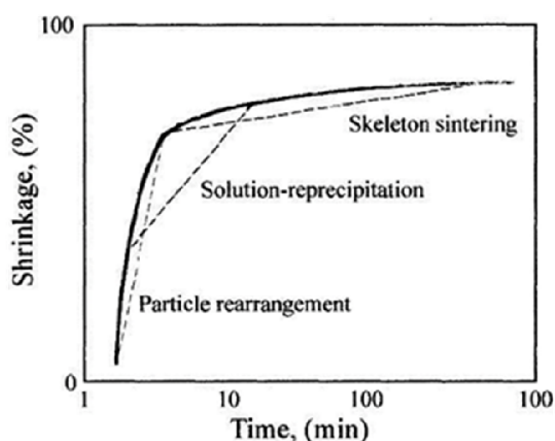


FIGURA 20: Progreso de contracción teórico, contracción relativa (%) [130].

Este comportamiento, en particular el tramo c) de tendencia horizontal, es trasladable a cualquier proceso de consolidado. Básicamente y como se observa en la Figura 20, una tendencia de este tipo indica que no es posible proporcionar mayor contracción con el avance del tiempo, y relacionado, un proceso cuya gráfica contracción / tiempo no llegue a esta etapa es porque por alguna razón no ha alcanzado las condiciones de generación de una buena densificación. Por lo tanto, dicho proceso es susceptible de revisión, evaluación y mejora.

### 1.3.3.3) Consolidación asistida por campo eléctrico, FAHP

Tras haber tratado esencialmente cuestiones teóricas sobre sinterización, se pasa a la técnica concreta usada: FAHP, siglas en inglés de Field Assisted Hot Pressing. El método FAHP es una alternativa de consolidación novedosa, por lo que será necesario abordar estudios profundos que permitan un mejor conocimiento y control de los factores que afectan al mismo, con el objetivo general (desde la perspectiva de la sinterización) de maximizar la densificación. Se trata de un método de producción nuevo, en desarrollo y estudio.

En las últimas décadas, han aparecido y extendido métodos de consolidación basados en el suministro de energía mediante corriente eléctrica, al mismo tiempo que se aplica presión externa. Se han dedicado a la sinterización de un amplio rango de materiales (metales, cerámicos y compuestos) en ciclos cortos de proceso, obteniendo altas densificaciones y evitando por su rapidez el perjudicial crecimiento de grano propio de los mecanismos de sinterización [131-135].

En el inicio de esta sección sobre procesados, se estableció una categoría para este tipo de técnicas, agrupándolas bajo la denominación de rápidas. En este momento es necesario detallar esta clase de

técnicas. El uso directo de la electricidad como vía de sinterización de polvos ha sido abordado numerosas veces. Aunque son muchas las modalidades y variantes propuestas, todas ellas podrían englobarse bajo el nombre genérico de “técnicas de sinterización eléctrica”. Recientemente, se ha hecho popular la designación inglesa de Field-Assisted Sintering Techniques (técnicas de sinterización asistidas por campo), abreviadamente, F.A.S.T., porque, en efecto, la rapidez es la característica más destacable y el común denominador en esta tecnología [136]. La técnica FAHP usada en este trabajo de investigación consiste, como se adelantó, en la aplicación en alto vacío de presión y temperatura de forma simultánea y por tanto se incluye en este grupo tecnológico.

La aplicación de corriente eléctrica (y por tanto de calor) mejora la cinética de sinterización, que es un proceso termodinámicamente dirigido. Junto con la presión aplicada activa mecanismos de densificación (difusión, etc.) acompañados por flujo plástico, conduciendo al colapso de grandes poros mediante el incremento de los puntos de contacto entre partículas y acelerando así la densificación. El resultado es la obtención de productos en menores tiempos y temperaturas en un proceso por tanto de mayor productividad. Además, la mejora en la unión de las partículas permite asegurar que este método logre productos de gran calidad, por lo que la técnica FAHP es una alternativa muy interesante a las técnicas convencionales de compactación en caliente [137].

Aunque existe dificultad para encontrar referencias, por la novedad de la técnica de consolidado, si constan algunos estudios previos a esta investigación, relacionados con la sinterización de diferentes aleaciones metálicas mediante FAHP [138-141].

Más adelante, en la parte dedicada al trabajo experimental, se establecerán y ampliarán los equipos y procedimientos, en concreto los asociados con la técnica FAHP. En este momento es conveniente presentar la Figura 21, que sintetiza el funcionamiento del sistema.

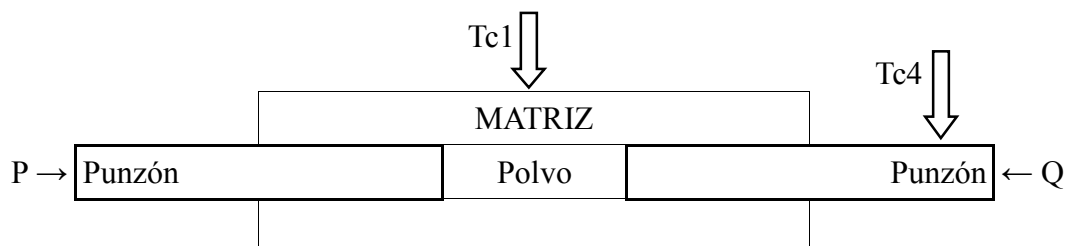


FIGURA 21: Esquema técnica FAHP

Con esto se da por finalizada la introducción teórica, que se considera suficientemente extensa como por un lado establecer el objetivo del proyecto, y por otro, como sustento de la parte experimental y de resultados.

## ***CAPÍTULO 2:***

# ***MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS***



## 2) MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Los carburos cementados/metales duros son ampliamente utilizados como material para la fabricación de herramientas de corte. Como se ha explicado en la introducción teórica, convencionalmente la matriz metálica utilizada en estos compuestos es de Co y/o Ni. Sin embargo, estos metales son caros y tóxicos. Tanto aislados como participando en compuestos como la Widia (CW-Co), ha habido informes alertando sobre sus riesgos sanitarios, así como elementos legisladores sobre su uso. Por esta razón, en los últimos años se está investigando la posibilidad de sustituir estos metales por Fe u otros elementos que sean abundantes, inocuos y reciclables [142].

Un rasgo limitador que presentan las matrices de hierro, es que tienen cierta dificultad para admitir altos porcentajes de refuerzo (superiores al 15 % en volumen) mediante técnicas pulvimetalúrgicas. Incluso con porcentajes menores, existe el riesgo de formación de aglomerados de partículas de refuerzo, por una mala dispersión en la matriz [143]. Por ello, normalmente no se investiga hierro como tal, sino aleado con otros elementos como C, W, Mo y Cr. Estos aleantes mejoran propiedades del hierro tales como la mojabilidad, la dureza y la resistencia al desgaste y a la oxidación.

El objetivo global de este trabajo de investigación es enriquecer esta tendencia investigadora, probando una nueva vía pulvimetalúrgica en la que se emplea Cr como constituyente principal de la matriz metálica del metal duro (71 % en peso de Cr frente a 29 % en peso de Fe) y extendiendo así su proporción hasta un 36 % en peso del total del carburo cementado. Como se adelantó en el capítulo anterior, no se han encontrado investigaciones similares en la literatura.

Esta investigación queda dividida en los siguientes objetivos:

- a) Diseño de la composición del carburo cementado/metal duro que se va a procesar.
- b) Obtención mediante la técnica de aleación mecánica (AM) de los polvos con la composición fijada, seleccionando el tiempo adecuado de molienda para alcanzar una buena dispersión y homogeneización del refuerzo en la matriz metálica.
- c) Consolidación de los polvos empleando la técnica de consolidación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP).
- d) Una vez obtenido el material consolidado, se realizará la caracterización microestructural y mecánica del mismo, con el fin de evaluar su viabilidad como carburo cementado apto para fabricación de herramientas de corte.





***CAPÍTULO 3:***  
***MATERIALES Y METODOLOGÍA***  
***EXPERIMENTAL***



### 3) MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El capítulo dedicado al diseño y procesado del carburo cementado, se estructura en diversas secciones: primero, la selección de materiales y composición con los que fabricar el compuesto tipo metal duro, segundo, en los aspectos de la aleación mecánica que se deben resolver, tercero, sobre qué características de proceso a considerar en el sinterizado, finalizando con qué caracterizaciones se realizan, acompañando de una breve introducción teórica sobre los equipos de medida y observación.

#### *3.1) Selección de la composición del carburo cementado/metal duro a procesar y materiales de partida*

En primer lugar, se fijó la composición del metal duro a procesar por vía metalúrgica. Se opta por un porcentaje en peso de refuerzo de un 50 %, al ser considerado óptimo para el estudio. Por lo tanto, la matriz metálica supondrá un peso de un 50 % del total del material.

La decisión de la composición seleccionada se sustenta en la literatura consultada: se diferencia entre investigaciones con objetivos de mejora de la opción tradicional (CW-Co), mediante el uso de dopantes o técnicas novedosas de consolidado que usan un alto porcentaje de refuerzo (62–88 % en peso de refuerzo) [48], y proyectos previos realizados en la Universidad Carlos III de Madrid, con el propósito de análisis de matrices alternativas al Co, que prueban mezclas 50 % en peso [143] y 50 % en volumen [144]. Se selecciona analizar el procesado con un 50 % en peso de refuerzo, pues se espera mayor dificultad de sinterización con el aumento de la proporción de refuerzo.

En este proyecto se ha seleccionado una matriz compuesta por Cr (elemento mayoritario) y Fe y un refuerzo consistente en CW. En la *sección 1.2.3) Propuesta: diseño de un carburo cementado/metal duro con matriz metálica CrFe*, ya se dieron las razones de esta elección de matriz. Como solución a esta configuración para la fabricación del metal duro, se han empleado dos polvos comerciales:

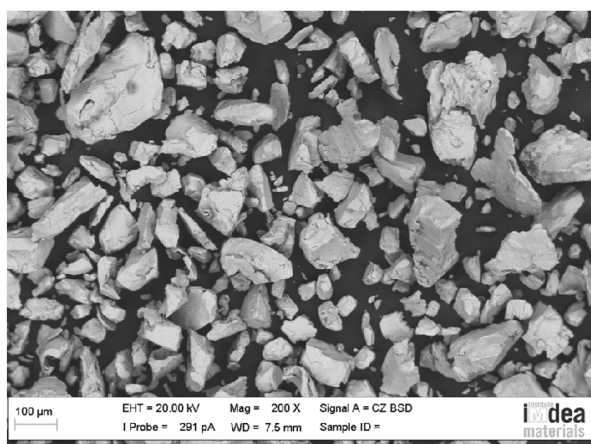
##### a) Matriz metálica:

Polvo de CrFe suministrado por la casa Höganäs, con la composición especificada en la Tabla IX.

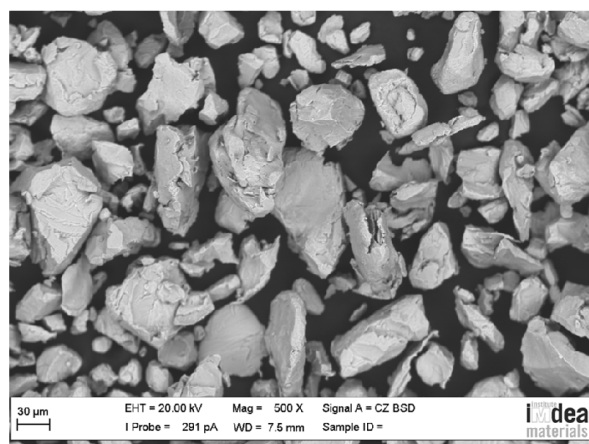
TABLA IX: Composición del polvo LC CrFe suministrada por Höganäs.

Elemento	Cr	Fe	Si	C	N	P	S
Composición (% en peso)	71,4	Balance	0,4	0,04	0,03	0,02	0,004

Se trata de un polvo micronizado tras sucesivas moliendas y cribados, con morfología angular, como se muestra en la Figura 22.



a)

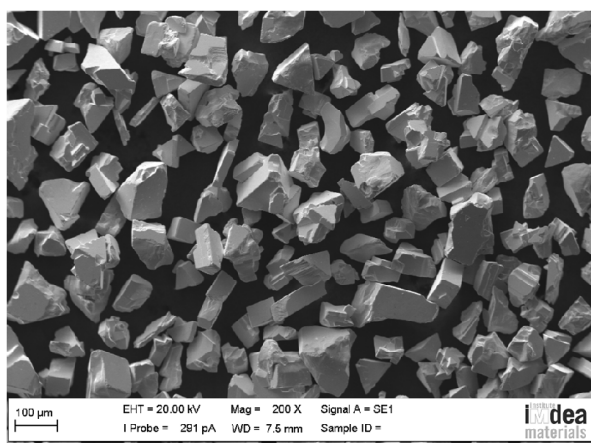


b)

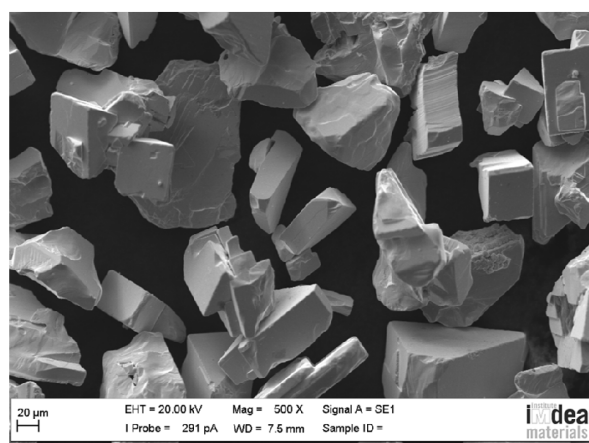
FIGURA 22: Micrografías electrónicas del polvo de CrFe, a distintos aumentos, a) X200 y b) X500.

#### b) Refuerzo cerámico:

Polvo de CW de pureza del 99,7 % provistos por Alfa Aesar, grupo Johnson Matthey. El polvo presenta una morfología poligonal, tal y como se aprecia en la Figura 23.



a)



b)

FIGURA 23: Micrografías electrónicas del polvo de CW, a distintos aumentos, a) X200 y b) X500.

En la Tabla X se incluyen los valores descriptores de la distribución del tamaño de partícula obtenidos experimentalmente para ambos polvos de partida, donde  $d_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ) corresponde al diámetro medio de partícula por debajo del cual éstas contribuyen a un 50 % del volumen total del sistema ( $d_{10}$  y  $d_{90}$  de igual manera indican una contribución al 10 % y 90 % del volumen, con las partículas con diámetro menor al dado). Como se observa,  $d_{50}$ , que se va a emplear como medida del tamaño medio de la distribución, para el polvo CrFe toma un valor de 117,6  $\mu\text{m}$  y para el caso de polvo CW de 163,9  $\mu\text{m}$ .

TABLA X: Distribución del tamaño de partícula, polvos de partida.

Polvo	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
CrFe	45,4	117,6	220,0
CW	114,8	163,9	232,2

En la Figura 24, se presentan las curvas con las distribuciones de tamaño experimental de ambos polvos comerciales de partida, observándose una distribución más ancha en el caso del polvo de CrFe.

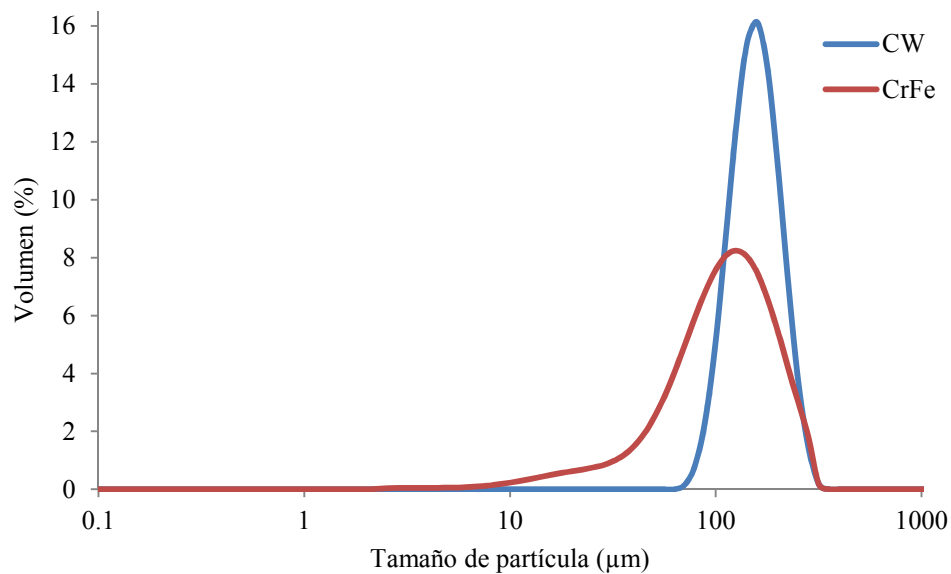


FIGURA 24: Distribución de tamaño de partícula de los polvos de partida.

### 3.2) Metodología, parte experimental

El esquema de la Figura 25 representa el proceso experimental a desarrollar. Los polvos de partida de CrFe y CW son aleados mecánicamente en un molino tipo planetario, obteniéndose nuevos polvos en los que cada partícula tiene la composición diseñada. A continuación, estos polvos se sinterizan con la técnica FAHP para generar el metal duro consolidado. Se realizan caracterizaciones (aparte de los polvos de partida ya comentadas) de los polvos intermedios de CW-CrFe obtenidos cada dos horas de AM y del consolidado.

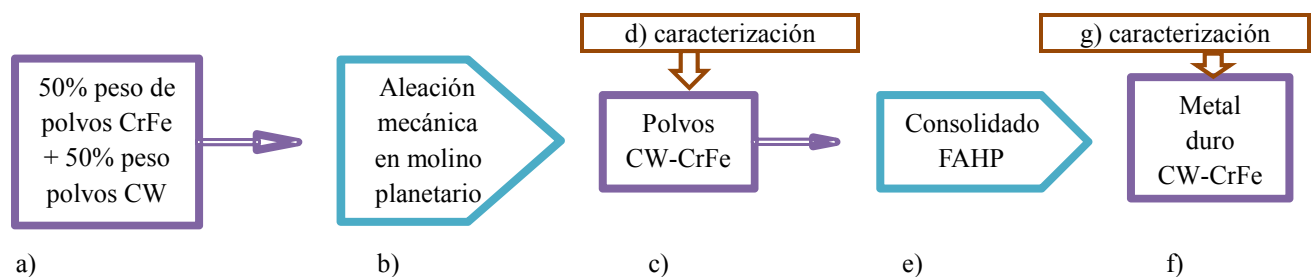


FIGURA 25: Proceso experimental del procesado del metal duro CW-CrFe.

#### 3.2.1) Aleación mecánica (AM)

Como se adelantó en la introducción, se opta por una composición 50 % en peso de cada polvo. Se establece como objetivo fundamental el probar la viabilidad de la fabricación del tipo de material para herramienta de corte objeto del proyecto.

La mezcla se dispone a ser aleada mecánicamente, con el siguiente conjunto de factores:

Se ha empleado molino planetario de la casa Fritsch, modelo Pulverisette 6 classic, el cual se puede observar en la Figura 26.



FIGURA 26: Molino tipo planetario Fritsch, modelo Pulverisette 6 classic [145].

Esta elección a la vez se ve acompañada de una configuración vasija y bolas con las siguientes características: a) material: 93,8% CW - 6 % Co, el hecho de que esta composición sea distinta a la de los polvos a tratar, hace posible la contaminación por Cobalto durante la molienda, b) volumen de vasija de 250 ml, c) cuerpo de molienda consistente en 50 bolas de 10 mm de diámetro. La Tabla XI resume datos de interés en el empleo de vasija y cuerpo de molienda.

TABLA XI: Configuración vasija y cuerpo de molienda.

<b>Diámetro de bola (mm)</b>	10
<b>Densidad del material de molienda 93,8 % CW-6 % Co (g/ cm<sup>3</sup>)</b>	14,9
<b>Número de bolas</b>	50
<b>Volumen de vasija (cm<sup>3</sup>)</b>	250
<b>Volumen de bola (cm<sup>3</sup>)</b>	0,5
<b>Volumen total de bolas (cm<sup>3</sup>)</b>	26,2
<b>Porcentaje de volumen ocupado por bolas (%)</b>	0,1
<b>Masa de una bola (g)</b>	7,8
<b>Masa total de bolas (g)</b>	400

Se decide una relación en masa bolas/polvo de 10 a 1, lo que determina una cantidad de polvo a introducir de 40 g.

Se utilizará una atmósfera inerte de Argón. Se espera que el uso de este gas inerte como ambiente de trabajo impida oxidación o contaminación en los polvos a moler.

Con respecto a la velocidad de molienda, dada la importancia del parámetro, sería interesante realizar un estudio previo, optimizador. Se considera el criterio de perfeccionamiento el alcanzar un correcto equilibrio entre las ventajas de disminución de tamaño medio de partícula y homogeneización (tamaño y composición) de partícula. En el presente trabajo se fija la velocidad en 350 rpm, en base a la literatura consultada, que muestra que es un valor adecuado [143, 146-149].

Continuando con el tiempo de procesado, surgirá de un estudio en el que se fijan el resto de variables. Se determinará el tiempo adecuado atendiendo a los resultados sugeridos por un doble estudio realizado en esta investigación. Por un lado, el de la evolución de la distribución del tamaño de partícula, y por otro, el de la gradual transformación de partícula (morfología y homogeneización). Para ello, se toman muestras de polvo cada dos horas de molienda real, terminando con 12 horas.

Entre las diferentes opciones posibles a la hora de seleccionar el agente controlador del proceso (ACP) y su proporción, se ha empleado un 0,5 % en peso de ácido esteárico ( $C_{18}H_{36}O_2$ ) de pureza 95 %, suministrado por Sigma Aldrich. La poca cantidad añadida disminuye la posible contaminación, confiando que será suficiente como para encauzar correctamente el proceso de aleación mecánica.

Como ejemplo de investigación que concluye efectos beneficiosos del uso de este ligante orgánico, un 1 % en peso añadido por vía seca a una molienda de 10 horas en un molino planetario, muestra claras diferencias respecto a la molienda sin ACP de polvos TIB2-B-FeMo. Se produjo una mayor reducción del tamaño de partícula, además la deformación y descamación de las partículas fue mayor (este hecho muestra la eficiencia del ACP, se recuerda que su objetivo es inhibir los procesos de soldadura para permitir el progreso del proceso) [117].

Por lo tanto, resumiendo el proceso experimental seguido: a) la configuración molino/bolas determina el molido de 40 gr de polvo para cumplir con la establecida relación masa cuerpo molidor/masa polvo de 10 a 1, b) el diseño de composición es de 50 % en peso de cada fase, se añade 0,5 % de PCA. Se estipula por tanto, la mezcla de 19,9 g de CrFe, 19,9 g de CW y 0,2 g de ácido esteárico.

Detallando la ejecución del proceso, se preparan y recogen los polvos en una campana aislante, en atmósfera de Argón. Cada hora de molienda real (el ciclo es 20 minutos de molienda + 40 minutos de reposo) se cambió el gas protector de la vasija, renovando el ambiente de Argón.

### 3.2.2) Consolidación mediante FAHP

Este segundo epígrafe consistirá en el equipo y técnica usados en el sinterizado y explicará cómo y con qué parámetros de proceso se han realizado los ensayos. Antes se recuerda que el método FAHP se fundamenta en la aplicación simultánea de presión y temperatura. La Figura 27 ofrece un esquema de su funcionamiento.



FIGURA 27: Sinterizado FAHP, esquema básico [150].

#### 3.2.2.1) Equipo y procedimiento experimental

Para la compactación en caliente asistida por campo eléctrico, FAHP, se ha usado el equipo Gleeble 3800 (Figuras 28 y 29) disponible en el Instituto IMDEA Materiales (Instituto madrileño de

estudios avanzados en materiales). Es un sistema de simulación a escala de laboratorio, que aparte de consolidación, puede realizar procesos de simulación de soldadura y deformación en caliente (laminación, forja, extrusión) de una gran variedad de aleaciones metálicas (aceros, superaleaciones base Ni, aleaciones de Ti, Al, Mg, etc.) [151].



FIGURA 28: Equipo Gleeble 3800.

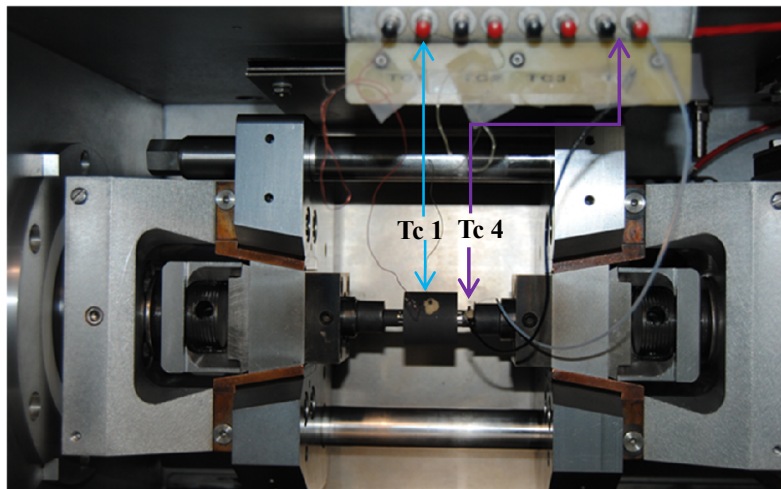


FIGURA 29: Cámara de vacío, alojamiento para la muestra y sistema matriz – punzones, equipo Gleeble 3800 de consolidación FAHP.

Este método de sinterización aplica presión uniaxialmente, empujando y comprimiendo el polvo que se encuentra alojado en el interior de la matriz a través de dos punzones móviles. La presión se ejerce sobre uno de los punzones, limitándose el otro a funciones de contención/sujeción. Al mismo tiempo que la presión es ejercida, se calienta la muestra a altas temperaturas por el efecto joule generado por la exposición y resistencia de los polvos al paso de corriente alterna de baja frecuencia no pulsada. En el interior de la cámara se ha creado previamente alto vacío (atmósfera inerte).

Se controla mediante un programa electrónico la configuración deseada de evolución de presión y temperatura respecto del tiempo, fijando de esta manera las velocidades de calentamiento y enfriamiento y de aumento y disminución de presión, así como los tramos a condiciones constantes.



El modo de dirigir el proceso es la gestión por el software del calor que debe suministrar el equipo, en base a las medidas de dos conjuntos de termopares, uno en el punzón desde el que se alimenta la corriente (Tc4) y otro en la matriz (Tc1). Más concretamente, el nivel de corriente a aportar es regulado automáticamente en respuesta a la diferencia entre la temperatura programada y la real. La medida de la temperatura de control del proceso es recogida en el termopar Tc4, al ser más precisa por estar más cercano el punto de contacto del termopar al área de suministro energético y a la región central de la muestra a consolidar.

Como ya se adelantó en la introducción teórica, tanto la matriz como los punzones son de grafito, material que se escoge por sus buenas propiedades: soporta elevadas presiones y altas temperaturas sin degradarse (2000 °C – 3000 °C dependiendo de la atmósfera, por lo que se le considera un material refractario aplicable en hornos). Además, es muy resistente a la corrosión (químicamente inerte, insoluble en álcalis, en ácidos puros o diluidos), buen lubricante sólido a bajas y altas temperaturas y posee favorables conductividades de calor y electricidad. No obstante, su uso en esta técnica, supone un alto riesgo de contaminación por difusión de C al material durante su consolidado [152, 153].

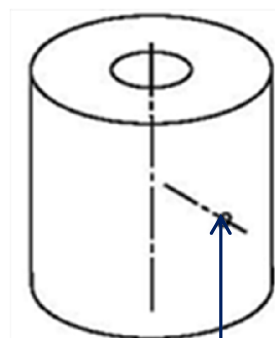
Existe un trabajo en particular que abordó esta cuestión, llegando al resultado de la conveniencia de uso de una lámina de wolframio interpuesta entre la matriz de grafito y el polvo siendo consolidado, en lugar de la habitual lámina de grafito empleada para que no se pegue el material a la matriz. Realiza consolidados FAHP de polvos de hierro carbonilo con parámetros de proceso: velocidad de calentamiento 100 (°C/min), tiempo de consolidación 10 min, presión inicial de 5 MPa incrementada a 50 MPa para la etapa de sinterizado y enfriamiento sin presión al aire hasta la temperatura ambiente. Sus variables son la temperatura de consolidado (se prueban 1000 °C y 1100 °C) y el material protector (se ensayan láminas de grafito y de wolframio). Se ha determinado la penetración del carbono en las muestras consolidadas mediante la relación concentración (de grafito o wolframio) / profundidad y microscopía electrónica [154]. Las conclusiones principales de este estudio, aplicables sin duda a la presente investigación, son: a) la técnica FAHP consolida materiales metálicos de forma rápida (aproximadamente 20 minutos) y con excelentes densificaciones, b) la utilización de la lámina de wolframio frena de forma considerable la difusión de carbono, obteniendo una microestructura homogénea a lo largo de toda la muestra consolidada, c) a mayor temperatura de consolidación, mayor difusión de carbono, d) a mayor temperatura de consolidación, densificaciones ligeramente superiores [155].

Así pues, para prevenir la posibilidad de contaminación de C durante el sinterizado, se cubren todas las superficies de la matriz y punzones que van a estar en contacto con el polvo con una lámina de wolframio (como recomienda el estudio anterior) de 25 µm de espesor. Dichas áreas serán la interna del cilindro hueco de la matriz, y las caras circulares de los punzones que penetran en la matriz. El diámetro de los punzones ha de ser adecuado para encajar en el interior de las matrices, con altura de 20 mm, suficiente siempre para permitir el desplazamiento compresor necesario. Para mayor claridad, se detallan en las Figuras 30 y 31 los planos de la matriz y del punzón.

El procedimiento experimental sería: primero, tanto la matriz como los punzones han sido previamente preparados en lo concerniente a la introducción de los termopares en los huecos dispuestos a tal fin. En las Figuras 30 y 31 se aprecian claramente los alojamientos del termopar, especificando su posición y medida. Se seleccionan termopares de tipo K, conocidos como cromel-alumel, que se pueden utilizar hasta temperaturas de 1200 °C. Para ensayos a temperaturas superiores, se ha de emplear el tipo platino rodio-platino (tipo R), capaz de medir hasta 1500 °C [156]. Una vez insertado en sus posiciones de la matriz y del punzón, el termopar se fija mediante cemento de alta temperatura, que se deja secar por lo menos 3 horas.

Segundo, el paso de llenado de polvos, consistente en: cubrir la superficie interna de la matriz con lámina de W, encajar uno de los punzones en la matriz y cubrir también con W la cara que estará en contacto con el polvo, introducir la cantidad deseada de polvo (realizar el relleno sobre una báscula), acomodar y aplanar la superficie vista del polvo, tapar dicha superficie con lámina de W e introducir ahora el punzón que falta. De esta forma, se asegura la óptima separación polvo/utillaje de grafito.

Posteriormente, se ubican la matriz y los punzones en su posición, en el interior de la cámara del equipo Gleeble 3800 tal y como se observa en la Figura 29, y se siguen las sucesivas etapas: realización del alto vacío, puesta en marcha del ensayo programado con las instrucciones de evolución de temperatura y presión con el tiempo, recogida del sólido (apertura de la cámara de vacío, retirada de la matriz y extracción de la muestra consolidada).



Alojamiento de termopar

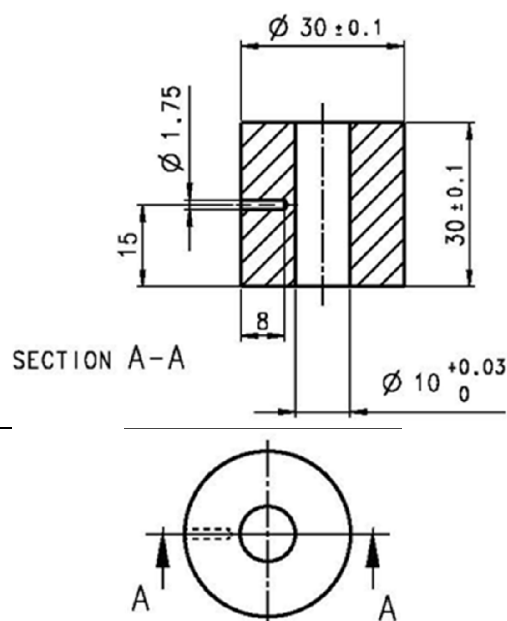
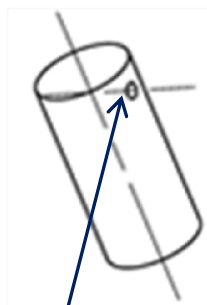


FIGURA 30: Planos de matriz de contención de polvos, consolidado FAHP. Datos en mm.



Alojamiento de termopar

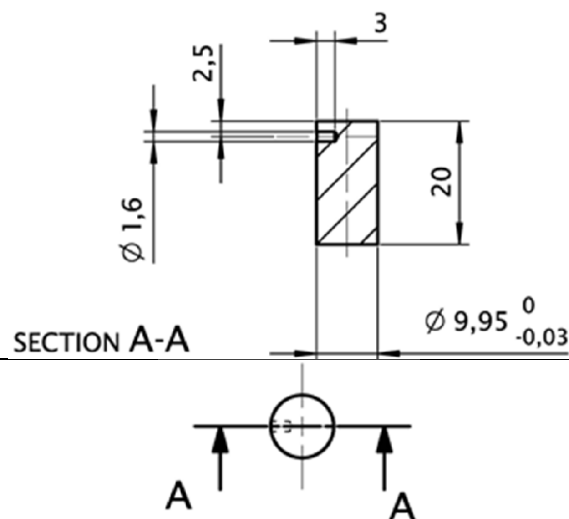


FIGURA 31: Planos de punzón de compresión de polvos, consolidado FAHP. Datos en mm.

El carburo cementado consolidado tendrá forma cilíndrica, proveniente de la matriz en la que se ha sinterizado, de diámetro de 9,95 mm en nuestro caso (restando a los 10 mm del diámetro interno de la matriz, dos veces el grosor de la lámina de wolframio interpuesta, de 25  $\mu\text{m}$ ). La altura o espesor de la probeta dependerá de la masa de polvo introducida y de la densificación alcanzada por el carburo cementado consolidado.

Por otro lado, se debe calcular la densidad teórica del metal duro a consolidar, puesto que no se dispone de información previa para este material al ser un nuevo diseño. En la Tabla XII y las ecuaciones posteriores se resumen los cálculos. Una vez obtenidas las muestras, se podrá comparar la densidad experimental (ver *sección 3.2.3.6*) con la teórica para tener una primera aproximación sobre la densificación del material durante el sinterizado.

TABLA XII: Densidad teórica del carburo cementado CW-CrFe.

Elemento	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porcentaje en peso del elemento en la fase (%)	Porcentaje de peso del componente en el compuesto (%)
Fe	7,9	29	50
Cr	7,2	71	
CW	14,9		50

Mediante la regla de las mezclas, y atendiendo a la fórmula:

$$(i) \rho = [(\rho_{Cr} \times wt_{Cr}\% + \rho_{Fe} \times wt_{Fe}\%)/100] \times wt_{CrFe}\% + \rho_{CW} \times wt_{CW}]/100$$

Se obtiene una densidad teórica del carburo cementado de 11,17 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2.2.2) Ensayos programados

Se establece una ruta de procesado, en la que sólo se variará la temperatura de consolidación. Los pasos seguidos son: a) calentamiento de los polvos con una velocidad de 100 °C/min hasta 600 °C, manteniendo una presión de 5 MPa, b) se mantiene la muestra dos minutos a 600 °C y se eleva la presión hasta 50 MPa (presión de consolidación), c) manteniendo la presión, se aumenta la temperatura hasta alcanzar la de consolidación (1250 °C o 1400 °C), d) se mantiene estable la presión de 50 MPa y la temperatura durante 10 minutos, e) se corta el suministro de energía (se deja enfriar hasta temperatura ambiente) manteniendo la presión a 50 MPa un tiempo de 10 minutos y luego a 5 MPa durante 2 minutos.

Antes de iniciar los ensayos, se ha aplicado alto vacío en la cámara de consolidación, alcanzando valores en torno a  $1,5 \times 10^{-5}$  torr y unas variaciones comprendidas entre  $(0,9 - 2,1) \times 10^{-5}$  torr. En esta investigación se ha variado la temperatura de sinterización en la etapa d), pues se observa que a 1250 °C la muestra no densifica correctamente. La Tabla XIII resume los parámetros de procesado de ambos ensayos.

TABLA XIII: Ensayos de sinterización, parámetros programados.

NÚMERO ENSAYO	P (MPa)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	T (°C)	t (min)
1	50	100	1250	10
2	50	100	1400	10

En la Figura 32, se exponen las curvas teóricas de los ensayos 1) y 2) programados. Se observa la evolución temporal de presión y temperatura conforme al programa de cada ensayo, quedando representada cada etapa del proceso. El sistema de consolidado usado Gleeble 3800, presentado en las Figuras 28 y 29, suministra al finalizar el proceso las gráficas experimentales de evolución de P y T con el tiempo (similares a las curvas de la Figura 32), que ofrecen simplemente la utilidad de comprobación de que el ensayo ha avanzado conforme a lo programado. Además, ofrece una curva con la contracción experimentada por la probeta durante su sinterizado, que contiene información que proporciona un modo de evaluar la eficacia del sinterizado. En la introducción teórica, sección sobre teoría de sinterización, se dispuso la Figura 20. De manera que se puede comparar la gráfica experimental de contracción proporcionada al finalizar el proceso de sinterización, con el comportamiento descrito en la Figura 20, con el objeto de evaluar la eficacia del procesamiento del metal duro.

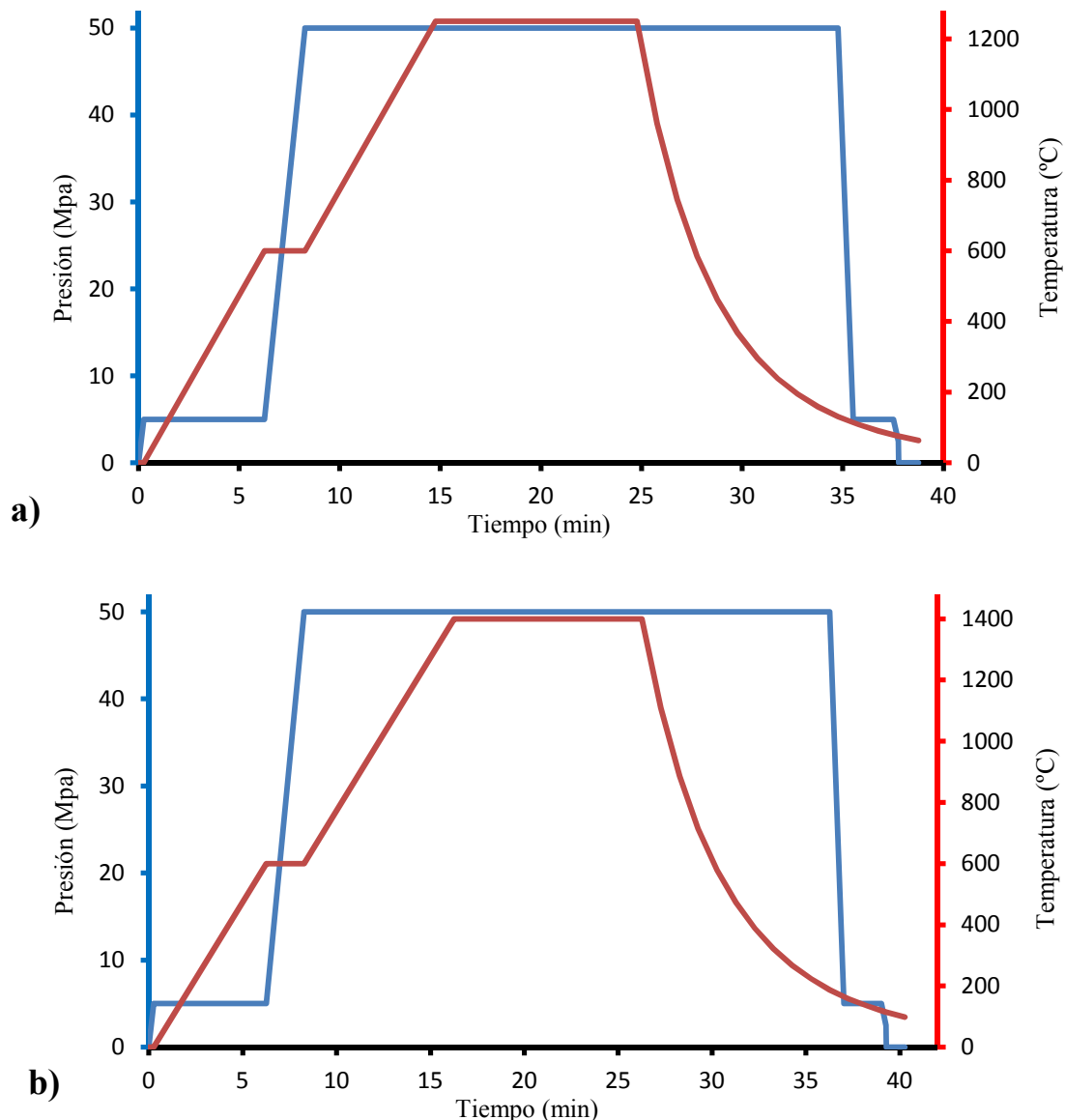


FIGURA 32: Esquema de ciclos de presión y temperatura aplicados, a) ensayo a 1250°C, b) ensayo a 1400°C.

### 3.2.3) Caracterización

Según lo expuesto en el esquema del procedimiento experimental, Figura 25, será necesario caracterizar los resultados obtenidos en las dos partes principales del trabajo: por un lado los polvos

provenientes de la aleación mecánica y, por otro, las muestras consolidadas tras FAHP. La sección enumera los diversos tipos de caracterización llevados a cabo en esta investigación, presentando los equipos utilizados e introduciendo brevemente la teoría en la que se basan.

### 3.2.3.1) Medición del tamaño de partícula

Para la medida del tamaño de partícula, tanto de los polvos de partida como de los polvos de material recogidos cada dos horas de AM, se ha empleado el equipo Mastersizer 2000 de Malvern Instrument, disponible en la UC3M, aplicando la norma ISO 13320:2009(E) [157].

Las medidas han sido realizadas en húmedo mediante la unidad de dispersión Hydro 2000, utilizando como medio dispersante el agua. El software asociado obtiene los datos realizando tres medidas y halla la media.

La técnica de medida que se emplea, difracción láser, permite conocer el tamaño de partícula sustentándose en que cada partícula dispersa la luz (emitida por medio de un rayo láser monocromático) de forma diferente en función de la forma, tamaño y propiedades ópticas de la misma. Tomando todo el conjunto de partículas a la vez, el sistema produce un modelo de difracción de simetría radial en anillos. Se obtiene la distribución granulométrica de una muestra, mediante una serie de tratamientos y aproximaciones matemáticas que interpretan dicho modelo de difracción, en base a que la intensidad luminosa de los anillos claros es directamente proporcional al número de partículas vistas con el haz luminoso y que los radios de los anillos son inversamente proporcionales al diámetro de éstas [158].

Como las formas no son esféricas, se utiliza el criterio de diámetro equivalente, referido a que la morfología de la partícula analizada se asemeja con la de una esfera que produciría en las mismas condiciones un patrón de dispersión de luz similar [159]. La Figura 33, contiene el equipo utilizado y un esquema del funcionamiento teórico comentado.

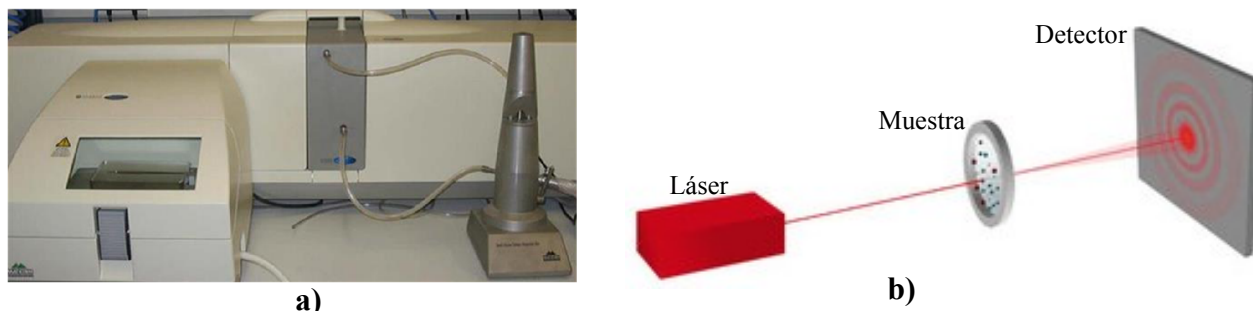


FIGURA 33: Granulometría por difracción láser, a) equipo [160], b) difracción de la luz [161].

Los resultados utilizando este equipo y software, se representan en la curva de distribución de tamaños, con la dimensión de partícula en el eje horizontal y el porcentaje respecto al volumen total de la contribución de las partículas con ese determinado tamaño en el vertical. También presenta  $d_x$ , que corresponde al diámetro de partícula por debajo del cual estas aportan un x % del volumen total del sistema.

### 3.2.3.2) Preparación de muestras

Para mejorar la caracterización microestructural, tanto de polvos como del carburo cementado consolidado, las muestras se preparan con técnicas convencionales de metalografía. Primero, se cortan las muestras y se embuten en baquelita conductora. A continuación se lijan con papeles de carburo de silicio de tamaño 600, 1200 y 2000 y, por último, se pulen con discos especiales de

carburo (dada la alta dureza esperada) y pasta de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ , dejando para antes de la sesión de microscopía electrónica un pulido con dispersión coloidal de sílice de 0,04  $\mu\text{m}$  para dejar la superficie totalmente limpia.

### 3.2.3.3) Microscopía electrónica de barrido

Tanto los polvos de partida y los resultantes de la aleación mecánica, como los metales duros obtenidos, se han caracterizado con microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM: Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en inglés). Exigencias prácticas son que las muestras han de ser conductoras eléctricas y que es preciso trabajar en vacío.

El funcionamiento del SEM, se basa en el barrido con electrones acelerados a través de un cañón, de la superficie de la muestra con un determinado patrón, interactuando éstos con los átomos de la misma y dando lugar a diversas señales. Se usan dos tipos de detectores que darán lugar a las imágenes: el de electrones secundarios (SE, Secondary Electron) y el de electrones retrodispersados (BSE, Back-scattered Electrons). El primero detecta electrones de menor energía y más cercanos a la superficie, emitidos por los átomos de la muestra como respuesta a la perturbación del haz incidente. La señal mediante electrones retrodispersados se utiliza en zonas más profundas y se basa en la reflexión de los electrones emitidos al colisionar con los átomos de la muestra. Con el empleo de electrones secundarios se obtendrá información topográfica y con los electrones retrodispersados se analizará la composición química por contraste, debido a la característica especial de estos últimos de que la intensidad de la detección depende de los átomos presentes [162]. En la Figura 34, se sugiere un esquema básico de funcionamiento de un microscopio SEM y de sus diferentes partes.

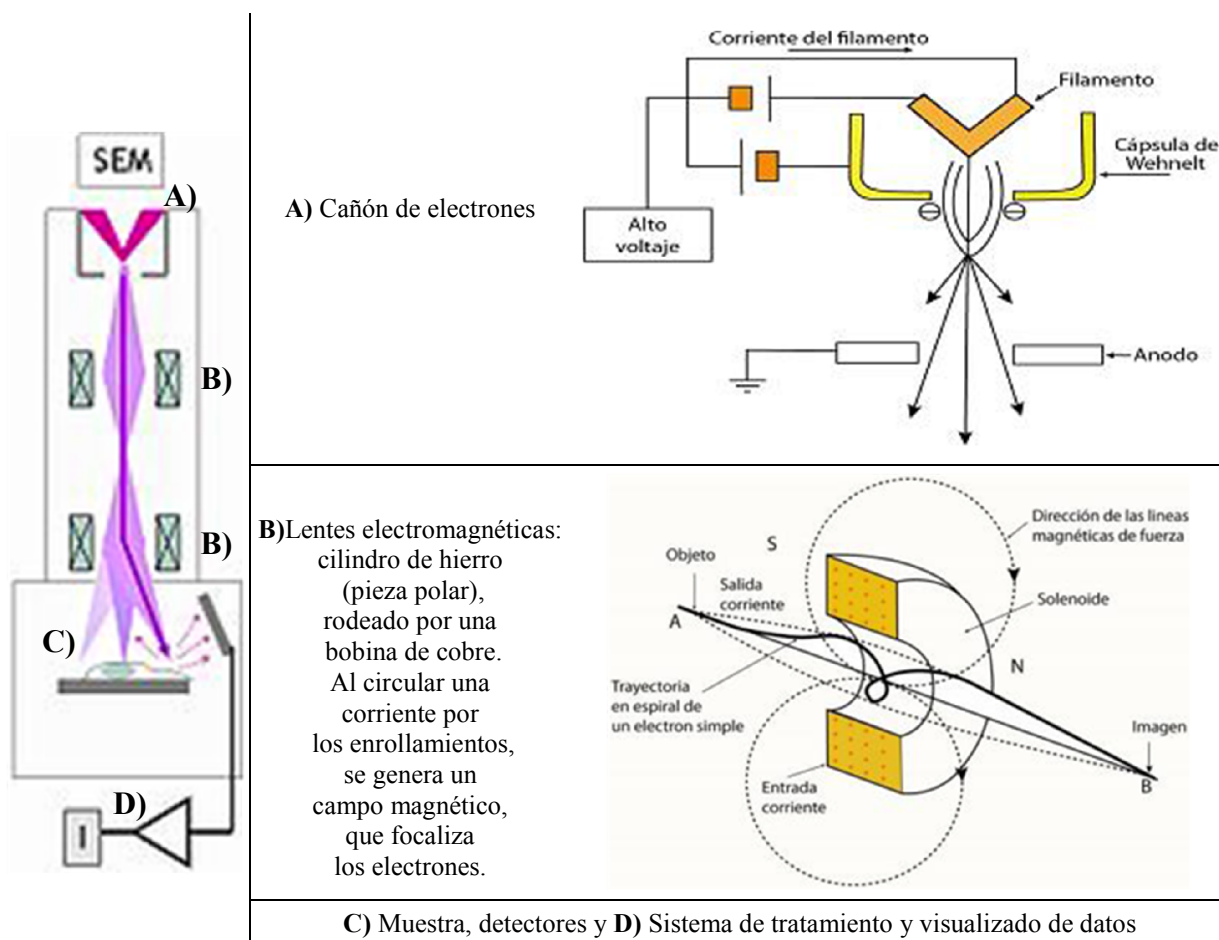


FIGURA 34: Esquema de funcionamiento de un microscopio SEM [166].

Con el objeto de analizar más a fondo las muestras sinterizadas, se ha empleado además un equipo más complejo, FIB-FEGSEM, donde FIB son las siglas de Focused Ion Beam (haz de iones enfocado, similar al SEM, salvo por que el haz emitido consiste en iones), el FIB actúa horadando y erosionando la superficie o depositando elementos de escala nanométrica, por lo que por ejemplo tiene aplicaciones en nanotecnología [163]. FEG son las siglas de una técnica SEM denotada Field Emission Gun (cañón de emisión de campo), que permite mayores resoluciones. En FEGSEM, un haz extremadamente delgado y preciso de electrones de alta energía emitido por el cañón es el encargado de desarrollar las respuestas SE y BSE. La acción del campo es reducir la barrera energética necesaria para la emisión, apoyándose en un voltaje de extracción [164, 165].

Los modelos concretos utilizados son, SEMEVO MA15, casa Zeiss y FEG-SEM Helios NanoLab 600i, fabricante FEI. En la Figura 35 se pueden observar estos equipos, disponibles en las instalaciones del Instituto Imdea Materiales.

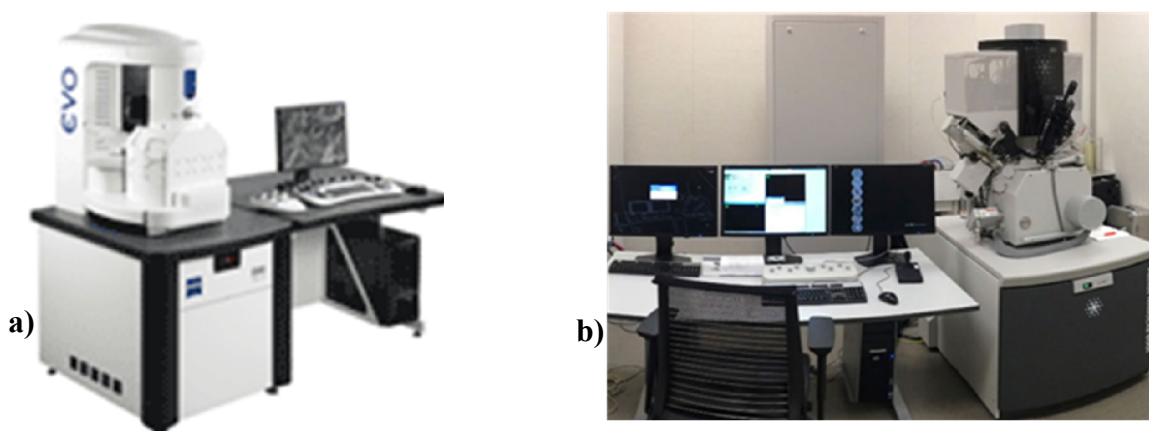


FIGURA 35: Modelos de microscopios electrónicos, a) SEM [167], b) FEGSEM [168].

Los dos sistemas microscópicos van dotados de tecnología EDX, que permite conocer qué elementos (y en qué porcentaje) componen la muestra, mediante la generación de un espectro de los rayos X emitidos por ésta. Este tipo de señal, se produce cuando un electrón de un orbital interno de un átomo es desalojado por un electrón del haz incidente. La vacante es llenada con un electrón de un orbital más externo, en este salto el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética (rayos X). Se sabe que cada orbital tiene una cantidad discreta de energía que es característica para cada elemento, por lo tanto, la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica de un átomo en particular.

En base a este fenómeno, la espectroscopia mediante energía dispersiva de rayos X (EDX, siglas del inglés energy-dispersive X-ray Spectroscopy, denominada también EDS o XEDS), brinda información cualitativa y semicuantitativa sobre la composición elemental de la muestra [169].

#### 3.2.3.4) Espectrometría por difracción de Rayos X (XRD)

En este método el haz incidente perturba la muestra e interacciona con los átomos que la componen. Como consecuencia de esto, se producen rayos X, luz visible, electrones retrodispersados, electrones secundarios, etc. Cada uno de estos fenómenos se interpreta como una señal, portadora de una información característica de la muestra y es captada por detectores específicos.



De acuerdo al tipo de información que se desee obtener, se seleccionaran los detectores y equipos adecuados para ello. En este caso, se hace colisionar un haz (de electrones, neutrones o rayos X) con los átomos del material a caracterizar, provocando el mismo fenómeno ya comentado para el EDX de expulsión de electrón, cubrimiento de la vacante por medio de un electrón de un orbital más externo y liberación de radiación rayos X. En la Figura 36a se ofrece un esquema de este mecanismo. La diferencia es que ahora se añade la ley de Bragg [170].

Al hacer incidir el haz perturbador con un ángulo  $\theta$  sobre un cristal, que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller (h, k, l) y separados una distancia  $d$ , cada plano refleja una porción de la radiación. Únicamente se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieren aditivamente. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero ( $n$ ) de su longitud de onda  $\lambda$ , es decir:

$$(ii) \quad n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

La Figura 36b simplifica el fenómeno de reflexión, del que se deduce la ley de Bragg.

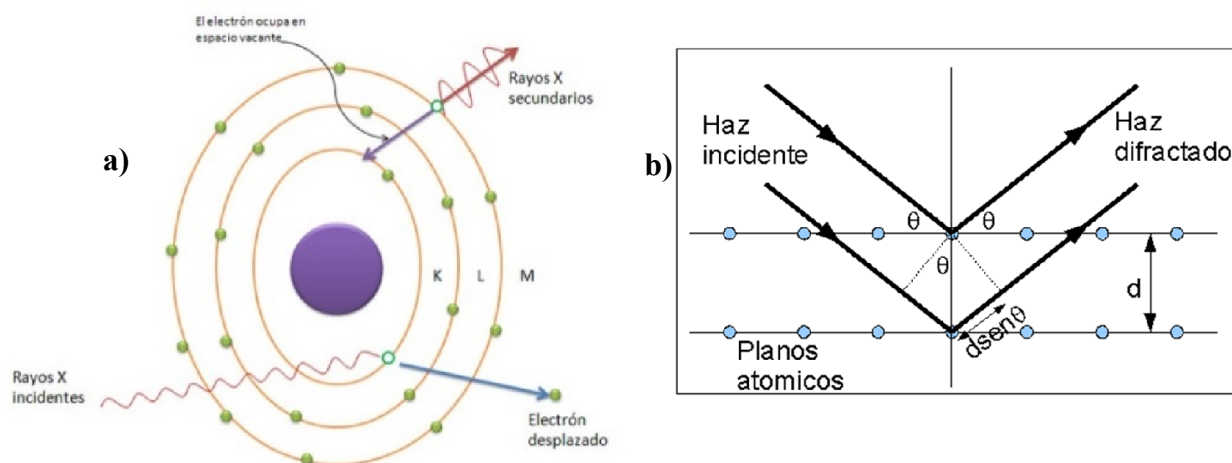
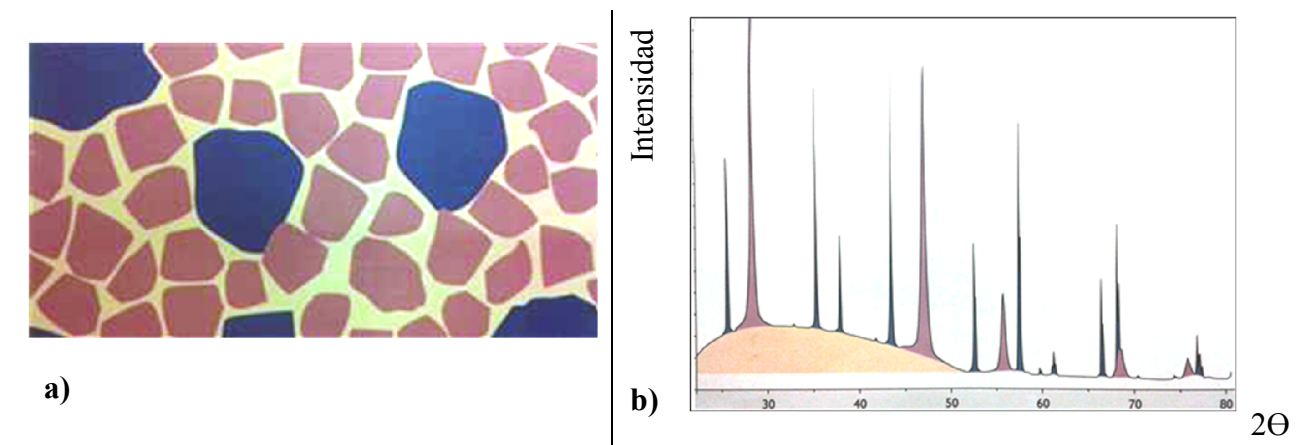


FIGURA 36: Aspectos teóricos de XRD, a) liberación de rayos x en respuesta a la excitación del átomo [171], b) esquema de reflexión del que se deduce la ley de Bragg [172].

El análisis mediante difracción de rayos X, se basa en que la refracción: a) si ocurre es sólo para ciertas geometrías de incidencia (ángulo  $\theta$ ), b) si tiene lugar, considerando que es una respuesta a una agitación del átomo, se podrá medir su intensidad. Entonces se puede representar la relación entre ángulo de ocurrencia e intensidad del fenómeno, generando un gráfico conocido como difractograma, cuya secuencia de “picos” es particular para cada elemento o molécula.

Cuando el sistema de composición es complejo, el difractograma resultante es superposición de los correspondientes a cada fase presente. De modo que, en la práctica, se compara el diagrama obtenido experimentalmente con patrones recogidos previamente y recopilados en bases de datos, con el objeto de delimitar cada uno de los componentes con la identificación de sus picos característicos. La Figura 37 resume el concepto de difractograma y la información que se puede extraer de él.





- a) Fases: azul, violeta y beige. Posición de picos, beige componente amorfo.
- b) Cantidad de cada fase. Relación directa con altura de los picos.
- c) Tamaño de grano. Relación inversa con ancho de picos.

Figura 37: Análisis XRD, a) muestra, b) difractograma, c) información sobre composición.

Como se puede observar en la Figura 37, el difractograma identifica la fase violeta y la azul, indicando conforme la altura de picos que la fase violeta es mayoritaria y específica que la fase azul está presente con tamaño de grano mayor (picos de menor anchura).

Otro tipo de información que se puede extraer del difractograma son los denominados parámetros cristalográficos: tamaño de dominio cristalino ( $TDC$ ) y microdeformación ( $\mu\mathcal{E}$ ). El proceso AM genera alta densidad de dislocaciones, disminuyendo la zona cristalina coherente y disminuyendo el tamaño de dominio cristalino de los polvos. Por otro lado, incrementa las distorsiones de la red y las microdeformaciones, lo que es de importancia para obtener polvos nanoestructurados. La reducción del tamaño del cristal origina que los picos de difracción se ensanchen [173].

El  $TDC$  y las microdeformaciones se calcularán por el método de Scherrer [(iii)  $TDC = 0.9\lambda / (B \cos\theta)$  y (iv)  $\mu\mathcal{E} = B / (4 \tan\theta)$ ] [174], utilizando el software X'Pert HighScore.  $K$  es una constante, adimensional, cuyo valor es cercano a uno, variando con la forma cristalina de la fase. Suele usarse 0,9 que es el valor que se toma en el presente proyecto,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de incidencia ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  en nuestro caso),  $B$  es el ancho a mitad de altura (FWHM, Full width at half maximum, por sus siglas en inglés) del pico más intenso del difractograma, perteneciente a la matriz metálica en estudio (cromo fundamentalmente) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg, el correspondiente al pico en estudio.

Se detalla a continuación el equipo y condiciones usadas para los análisis XRD en el presente estudio. Se efectúa XRD de una mezcla convencional de los polvos de partida de CrFe y CW (50 % en peso de cada constituyente). También se realizan los XRD de los polvos generados en la aleación mecánica, a las 4, 6, 8, 10 y 12 horas, el análisis de 2 horas no se considera importante debido al poco tiempo de molienda. El rango para el ángulo de refracción se fija en  $30^\circ - 120^\circ$ , tras consultar los patrones disponibles para las fases esperadas CW, Fe y Cr. Se configura también un tamaño de paso de  $0,02^\circ$  y un tiempo en cada paso de 1,5 s, lo que determina un tiempo total de análisis de 1 hora y 52 minutos y una velocidad de escaneo de  $0,013^\circ/\text{s}$ . La Tabla XIV resume esta información.

TABLA XIV: Configuración de los análisis XRD en los polvos.

Ángulo inicial (°)	Ángulo final (°)	Tamaño de paso (°)	Tiempo por paso (s)	Tiempo de análisis (s)	Velocidad de escaneo (°/s)
30	120	0,02	1,5	6750,0	0,01

El equipo utilizado es de fabricación Philips, modelo X'Pert basado en el método de rotación, se presenta en la Figura 38 junto a un esquema de dicho funcionamiento [172]. La radiación empleada ha sido la correspondiente a la línea  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), para lo cual se utiliza un tubo generador de rayos X con anticátodo de Cu y filamento de W excitado con una corriente de 40 mA. El potencial acelerador de los electrones ha sido de 40 kV. El Software de análisis XRD es X'Pert HighScore y para la identificación de los picos de difracción los difractogramas obtenidos se comparan con patrones disponibles en la base de datos PCPDFWIN.

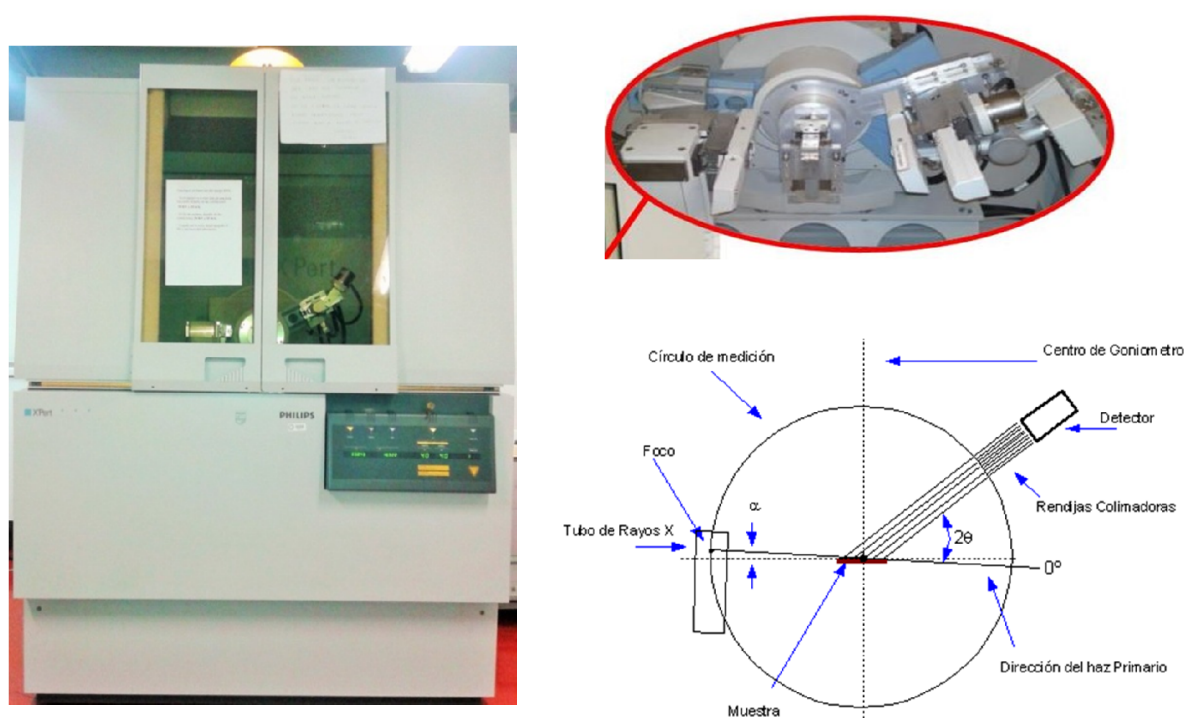


Figura 38: Equipo XRD, Philips X'Pert.

### 3.2.3.5) Análisis de imagen

La imagen digital se ha incorporado, prácticamente, a la totalidad de los equipos de microscopía electrónica. Las ventajas de la imagen digital, frente a la analógica, vienen dadas por las múltiples posibilidades de manipulación y obtención de información que ofrece. Reconocer, contar y medir tamaño, forma, posición o densidad de determinados objetos, es algo que en la actualidad, está al alcance de cualquier ordenador personal complementado con un software adecuado de análisis de imágenes

Una imagen está definida como la representación de un objeto real (3D) en el plano (2D). Desde un punto de vista físico, una imagen puede considerarse como un objeto plano cuya intensidad

luminosa y color puede variar de un punto a otro. Si las imágenes son monocromas (blanco y negro), se pueden representar como una función continua  $f(x,y)$ , donde  $(x,y)$  son sus coordenadas y el valor de  $f$  es proporcional a la intensidad luminosa (nivel de gris) en ese punto.

Para obtener una imagen que pueda ser tratada por el ordenador, es preciso someter la función  $f(x,y)$  a un proceso de discretización, tanto en las coordenadas como en la intensidad, a este proceso se le denomina digitalización. Consiste en la descomposición de la imagen en una matriz de  $M \times N$  puntos, donde cada uno tiene un valor proporcional a su nivel de gris, cada elemento en el que se divide la imagen recibe el nombre de "píxel" (picture element).

Desde un punto de vista estadístico, dado que este valor puede ser cualquiera dentro de un rango continuo (variable continua), es preciso dividir dicho rango en una serie de  $k$  intervalos o clases, de forma que el nivel de gris de cada punto sea asignado a uno de los valores que representa dicho intervalo (variable discreta) [175, 176].

Un modo habitual de manipulado de variables continuas, que han sido por comodidad discretizadas agrupándolas en clases, es su visualizado mediante histogramas, en este caso, consistente en la distribución de los niveles de gris de cada punto. Los modernos sistemas de proceso digital de imágenes suelen trabajar con 256 niveles de gris.

En la Figura 39, se ofrece un esquema de lo anterior.

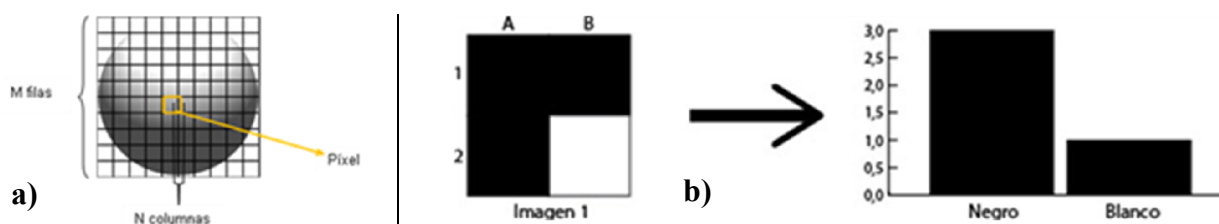


Figura 39: Esquema de análisis de imágenes, a) digitalización [176], b) histograma de niveles de gris [177].

Como se puede ver en la Figura 39b, el área de cada columna componente del histograma, es proporcional a la frecuencia del nivel de gris con él se corresponde. Así, para el valor "Negro" tiene una altura de 3 y para el de "Blanco" de 1, reflejando la estructura de la imagen, que contiene una proporción entre ambos tipos de píxeles de 3 a 1.

Es habitual realizar un pre-procesamiento de la imagen, en el que se engloban una serie de técnicas que comprenden operaciones cuyo origen es una imagen y cuyo resultado final es otra imagen. El valor del píxel, en la imagen de salida, puede ser función del valor que tenía en la imagen de entrada, de los valores de sus vecinos o del valor de todos los puntos de la imagen de entrada [175]. Para esto los distintos software realizan operaciones matemáticas o filtros con el objeto de: eliminar ruidos, suavizar contornos, reducir empañamientos, etc., lo que conduce a su vez a la mejora de la calidad de la imagen o/y al resalte de los detalles que interesen en una aplicación específica [178].

En concreto, en el presente trabajo interesa obtener el análisis superficial de una fracción volumétrica. El investigador Achille Delesse, geólogo francés, en 1847 demostró que la proporción volumétrica puede ser estimada a partir de la proporción del área visible en la sección. Estableció que, sea el volumen  $K$  una muestra de cualquier aleación, la cual posee en su interior partículas constitutivas  $\beta$  distribuidas al azar. Si este cuerpo se corta por un plano  $P$ , se obtiene una sección plana  $E$ , donde las partículas de  $\beta$  marcan ciertas regiones (ver Figura 40a), pudiéndose determinar la proporción del volumen de partículas  $\beta$  dentro de  $K$  a partir de la sección plana  $E$  [179].

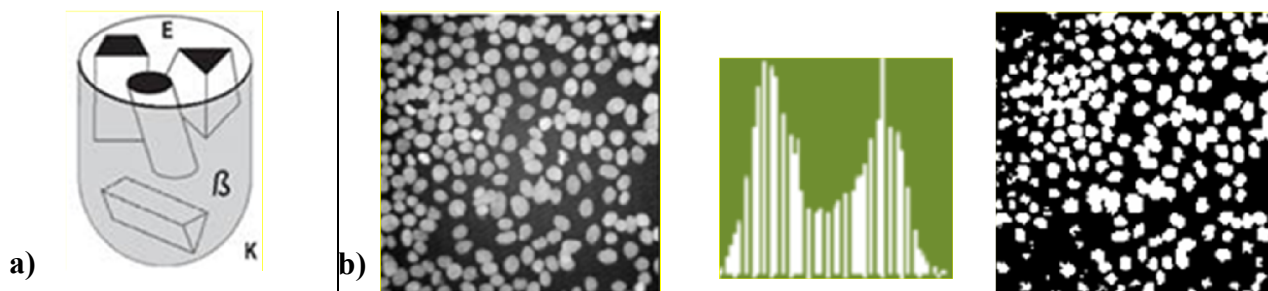


Figura 40: Análisis superficial de la fracción volumétrica, a) esquema [179], b) ejemplo: imagen monocroma, histograma de niveles de gris e imagen binaria tras proceso de clasificación [180].

De manera que, si se dispone de una imagen de dicha sección  $P$  (Figura 40a), en la que se aprecia con claridad los dos tipos distintos de elementos, (en el caso de la presente investigación, fases constituyentes) una técnica adecuada para llegar al objetivo de cuantificación de la proporción volumétrica es la clasificación, que se puede definir como el proceso por el cual los píxeles pertenecientes a una imagen son divididos en grupos, normalmente dos. Un método sencillo de clasificación es el denominado "thresholding", que se basa en la conversión de una imagen de niveles de gris en una imagen binaria.

Cada píxel es clasificado como ON (normalmente blanco, valor 255) u OFF (normalmente negro, valor 0) dependiendo de si su nivel de gris excede o no un valor umbral. La selección del umbral se realiza a partir de un estudio del histograma de niveles de gris de la imagen.

A modo de ejemplo explicativo, como se observa en la Figura 40b, si tenemos una preparación con partículas o núcleos que presentan un valor de gris claro sobre un fondo oscuro y visualizamos el histograma de distribución de niveles de gris de dicha imagen, se comprueba como dicho histograma es claramente bimodal con dos picos bien diferenciados, el primero corresponde al fondo y el segundo a los núcleos. En este caso el proceso de clasificación consistirá en tomar (manual o automáticamente) como umbral un valor medio del valle entre ambos picos y dar el valor 255 a los píxeles con un valor superior al umbral dejando con el valor 0 los restantes [180]. Contando el número de píxeles que son clasificados en cada categoría (ON u OFF), se podrá obtener la proporción del área ocupada por cada parte respecto de la total y con ella, como se ha dicho, una estimación de la proporción volumétrica. Comentar que como se habla de proporciones, no es necesario tener en cuenta escalas.

En el presente trabajo, se ha usado el programa de análisis de imágenes Fiji, software libre de arquitectura abierta [181]. El análisis de imagen se ha realizado sobre 3 imágenes con la misma magnificación, de regiones representativas de la microestructura del carburo cementado consolidado.

#### 3.2.3.6) Medida de la densidad

Para determinar el valor de la densidad del carburo cementado consolidado, se ha empleado el método de inmersión, siguiendo la norma MPIF Standard 42 [182].

El equipo utilizado para la medida de densidad es de la casa Sartorius y ha sido realizado en las instalaciones de la Universidad Carlos III de Madrid. Esta técnica experimental de obtención de la densidad se fundamenta en el principio de Arquímedes, el cual considera que si un cuerpo se sumerge en un fluido éste experimenta una fuerza vertical y ascendente llamada empuje, que

equivale al peso del volumen de fluido desalojado por el mismo. Así, el peso de la muestra sumergida en agua sería:

$$(v) P_{\text{Agua}} = P - E = (m_1 - V\rho_{\text{Agua}})g$$

Donde  $P_{\text{Agua}}$  es el peso en el agua,  $P$  el peso de la muestra y  $E$  el empuje. Asimismo,  $m_1$  es la masa de la muestra tras la inmersión, una vez secada,  $V$  el volumen de la muestra,  $\rho_{\text{Agua}}$  es la densidad del agua (a la temperatura durante la medida) y  $g$  la gravedad.

Teniendo en cuenta que:

$$(vi) P_{\text{Agua}} = m_{\text{Agua}}g \quad \text{y} \quad (vii) V = m_2/\rho_{\text{muestra}}.$$

Siendo  $m_2$  la masa de la muestra en seco, antes de la inmersión, y  $\rho_{\text{muestra}}$  la incógnita a despejar.

Sustituyendo la ecuación (vii) en la (v), se obtiene la siguiente expresión:

$$(viii) \rho_{\text{muestra}} = m_2\rho_{\text{Agua}} / (m_1 - m_3)$$

Siendo  $m_3$  la masa de la muestra en agua.

La fórmula (viii) es válida cuando se miden densidades de probetas sin porosidad abierta, como es el caso del presente trabajo.

### 3.2.3.7) Dureza

La dureza se puede definir como la resistencia que ofrece la superficie de un material a ser rayado o penetrado por otro cuerpo sólido, al ser forzado a cierta deformación plástica por la presencia de esfuerzos en el contacto. No se debe confundir con la resistencia mecánica, la cual es la resistencia del material a ser deformado. Se la considera una medida de las propiedades de resistencia a la abrasión de un material [183].

Un análisis de la definición anterior nos lleva a las siguientes conclusiones: a) la dureza, por definición, es una propiedad de la capa superficial del material, no del material en sí, b) los métodos de medida de dureza se pueden establecer con la relación indentador (penetrador) usado/fuerza aplicada/deformación observada y c) el indentador no debe sufrir deformaciones residuales, por lo que ha de ser de dureza mayor que el material a medir [184].

En este trabajo se emplea un indentador piramidal de base cuadrada, con un ángulo de  $136^\circ$  entre caras opuestas, clasificado como ensayo Vickers. El material del penetrador es diamante y deja impresa una marca aproximadamente cuadrada en la superficie de la muestra.

El valor de dureza Vickers se obtendrá midiendo las dos diagonales de la huella ( $d_1$  y  $d_2$ ) e introduciendo su media ( $d$ ) junto a la fuerza aplicada ( $F$ , en Kgf) en la ecuación [185, 186]:

$$(ix) HV = 1,8544F/d^2$$

En la Figura 41 se expone el esquema comentado y un ejemplo de huella [185].

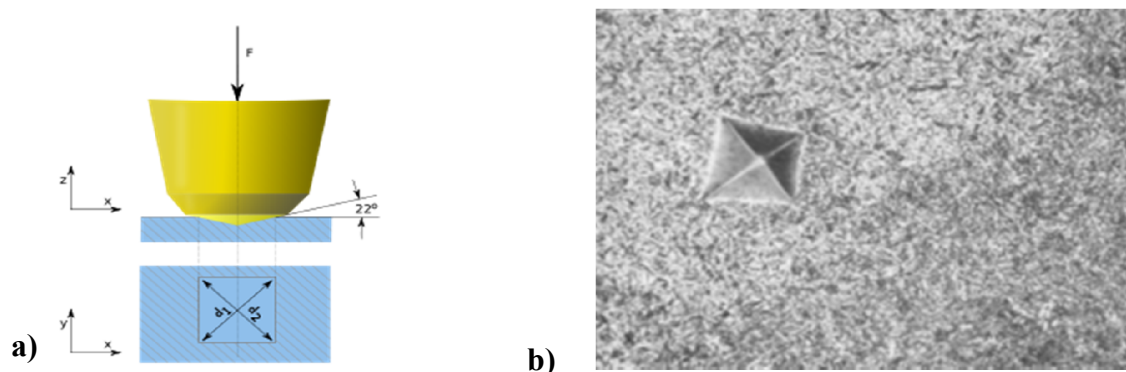


Figura 41: Ensayo de dureza Vickers, a) esquema, b) marca en un acero endurecido por cementación tras el ensayo.

Gracias al ensayo de dureza se puede caracterizar un material mecánicamente de manera relativamente económica, sencilla y rápida [187, 188].

Para estudiar los carburos cementados sinterizados y como propiedad fundamental para su valoración mecánica, se ha empleado el durómetro para microdurezas modelo SHIMADZU HMV-2 disponible en las instalaciones del Instituto Imdea Materiales (Figura 42). Se carga con 1 Kg y se ejerce la presión durante 10 segundos. La escala se configura tipo Vickers y, por tanto, la notación ha de ser HV1. Se toman 12 datos, respetando el requerimiento de dejar suficiente espacio entre cada medida, se eliminan el menor y el mayor y se presenta como dureza la media de los otros 10 valores.

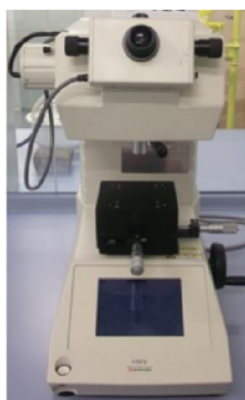


FIGURA 42: Microdurómetro SHIMADZU HMV-2 [189].

# ***CAPÍTULO 4:***

## ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***





## 4) RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo contiene los resultados más relevantes de este trabajo de investigación, así como la discusión de los mismos. Se abordará el análisis de la morfología y composición de los polvos de CW-CrFe tras la aleación mecánica, seleccionando el tiempo de molienda óptimo. Una vez realizada esta elección sobre el polvo, se procederá a consolidar el carburo cementado/metal duro ajustando las variables de la técnica FAHP y por último, se caracterizará microestructural y mecánicamente el metal duro base Cr obtenido, con el fin de evaluar su posible aplicación para la fabricación de herramientas de corte.

### 4.1) Caracterización de los polvos de carburo cementado/metal duro CW-CrFe

Los polvos, tanto los de partida de CrFe y CW, como los sucesivamente generados mediante aleación mecánica a 350 rpm y cada dos horas, se han caracterizado en base, primero, a su distribución de tamaño y, segundo, a su morfología y microestructura.

#### 4.1.1) Distribución de tamaño de partícula

En este epígrafe se analiza la evolución del tamaño de partícula con el tiempo de aleación mecánica. En la Figura 43 y Tabla XV, se presentan las distribuciones de tamaño de los polvos de partida y de los correspondientes a los polvos recogidos cada dos horas de molienda real.

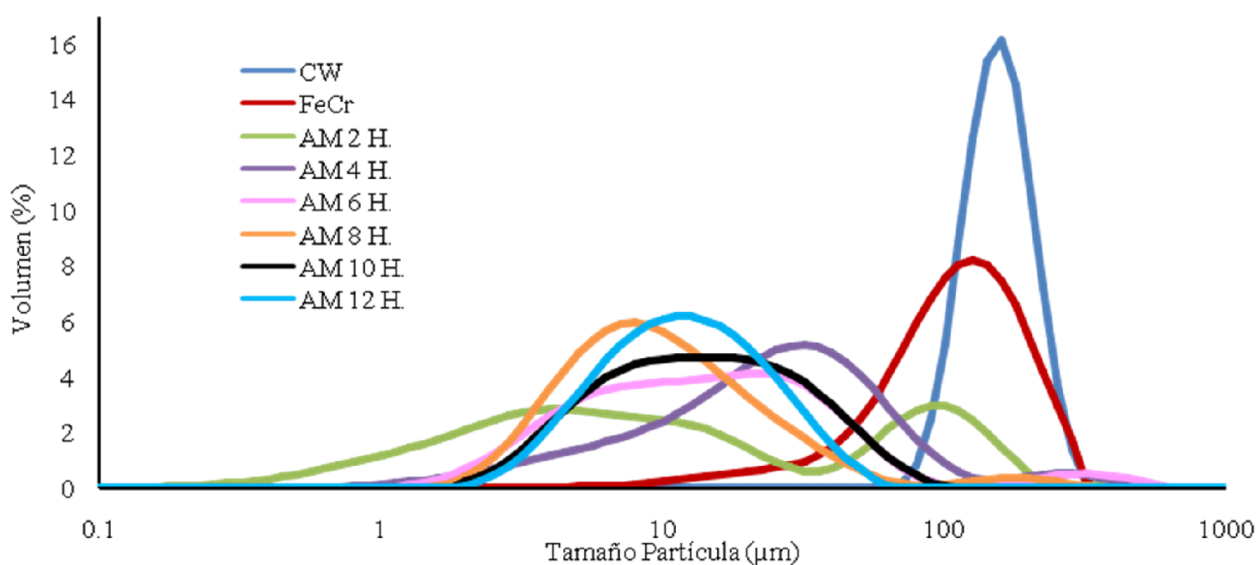


FIGURA 43: Distribuciones de tamaño de partícula de los polvos de partida y de los aleados mecánicamente.

TABLA XV: Evolución de la distribución de tamaño de partícula durante la aleación mecánica.

Duración del AM (horas)	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
2	1,4	9,0	116,7
4	5,5	26,4	77,2
6	4,0	14,8	51,9
8	4,1	9,9	31,6
10	4,9	14,4	42,6
12	5,1	12,5	30,3

A continuación, se analiza la evolución del tamaño de partícula durante el proceso AM, recurriendo a la Figura 43, a las fotografías mediante SEM de las Figuras 44 y 45 y a la Figura 48.

Tras dos horas de molienda se observa en la Figura 43 una distribución bimodal, donde el pico de la izquierda corresponde a la fractura de las partículas frágiles de CW, dando lugar a una amplia distribución de menor tamaño. El segundo pico se asocia a los polvos de CrFe. Lógicamente, el valor de  $d_{50}$  no puede ser tenido en cuenta en este caso debido a ser una media global. No se aprecia desplazamiento a la derecha respecto al polvo original, lo que induce a pensar que en general el mecanismo de fractura se impone al de soldadura, también para la fase dúctil. En las fotografías de la Figura 44A y Figura 45A se aprecian claramente los dos tipos de partícula, correspondientes a cada curva de la distribución bimodal: las dúctiles que en este momento aparecen alargadas y laminadas debido a la deformación, y las frágiles, que han experimentado una intensa reducción de tamaño por fractura, con alta variabilidad de sus dimensiones. No se ve interacción aún entre los dos tipos de polvos, salvo la acumulación de las partículas de CW (blancas) alrededor de las de CrFe (Figura 44A) y ambos tipos presentan contornos y formas irregulares.

En la muestra de cuatro horas (Figura 43), ya se obtiene una única curva principal (aunque se observa una segunda de menores dimensiones a su derecha, que será explicada más adelante) debido a la inserción generalizada de las partículas de CW en las de CrFe. Sobre todo de las de menor tamaño, aunque una rampa de menor pendiente hacia la izquierda puede deberse a que quedan partículas de CW aisladas, lo que es lógico al ser todavía relativamente poco tiempo de molienda. La transferencia de partículas CW hacia el interior de las de CrFe es debida a que durante el intervalo de 2 a 4 horas han ocurrido procesos de fractura/soldadura en las partículas CrFe, que han permitido el embebido en estas de las de CW. El desplazamiento de la curva hacia el área de menor tamaño indica el predominio de la fractura. Visualizando la muestra de 4 horas en las Figura 44B y Figura 45B se comprueba que el polvo resultante posee una forma aún lejos de ser regular y equiaxial y que las partículas de CW empiezan a embeberse en las de CrFe. Se distingue alto grado de introducción de partículas CW en las de CrFe, parece que siguiendo cierta direccionalidad, lo que indicaría que ha ocurrido soldadura entre partículas de CrFe envolviendo de esta manera a las de CW. Sin embargo, todavía se aprecian regiones libres de refuerzo.

Respecto a los polvos recogidos tras seis horas de AM, se comprueba en la Figura 43 que ya no existe la mencionada rampa a la izquierda, lo que nos hace pensar en que la admisión de los elementos CW en los de CrFe ha sido completada. La curva se ha desplazado a la zona de menor tamaño y se ha extendido en ancho, lo que puede ser debido a un intervalo de 4 a 6 horas dinámico en mecanismos de fractura y soldadura favorecido en fractura, que provoca mayor dispersión de tamaños.

Como se aprecia en la Figura 43, en la curva relacionada con los polvos sometidos a ocho horas, el desplazamiento a la izquierda ha continuado, ocasionado porque el proceso de fractura se ha mantenido dominante durante el intervalo de 6 a 8 horas. Resultando en una distribución más equilibrada (forma más simétrica, menor variabilidad de tamaños) y de menor tamaño medio (el valor de  $d_{50}$  en la Tabla XV) para la molienda a las 8 horas, es el mínimo). Se puede decir que en el tramo de tiempo de 2 a 8 horas se ha impuesto el proceso de fractura reduciendo el tamaño de partícula. Se atisba también a las 8 horas cierta asimetría positiva (debajo del contorno a la derecha del máximo, hay más área encerrada por la curva que a la izquierda) que puede llevar a pensar en que se activa el mecanismo de soldadura entre partículas CrFe.

Esta afirmación es reforzada por una mayor concentración de tamaños, indicativo de un balance más equilibrado entre los mecanismos de fractura y soldadura, en comparación por ejemplo con la distribución de 6 horas.

Respecto a las micrografías de los polvos tras moler 6 y 8 horas, Figuras 44C, 44D, 45C y 45D, se puede concluir que se ha desarrollado un balance entre los procesos fractura y soldadura dominado por la primera fuerza. La predominancia del mecanismo de fractura, puede explicarse en la mayor tendencia a fracturarse de partículas con mayor tamaño y endurecidas por deformación [190].

Los fenómenos de soldadura y deformación a los que han sido sometidas las partículas de CrFe generan precisamente este tipo de condición, por lo que la fractura se ve favorecida. La consecuencia es la reducción del tamaño medio (ver Tabla XV) de partícula y una mejora continua de la homogeneización, tanto de composición como de tamaño y forma: la forma de partícula a las 6 y 8 horas es similar y más regular que a las 4 horas (Figura 45B). De las imágenes se puede extraer también que como se ha dicho, el mecanismo de fractura se ha suavizado a las 8 horas: Figura 45C en comparación con la Figura 45D.

Introduciendo en este momento la información contenida en las Figuras 48a y 48b correspondientes a los resultados de la difracción de rayos X (que se explicarán con detalle más adelante), se puede observar en dichas curvas que el proceso de molienda de alta energía durante el intervalo de 4 a 8 horas produce una disminución del *TDC*, como cabía esperar. Por otro lado, las microdeformaciones evolucionan en sentido contrario, van a ser mayores a medida que la red se deforma debido al proceso de aleación mecánica. Este hecho resulta beneficioso para el sinterizado, tal y como se explicará en la *sección 4.1.3.2*, al participar en el control de crecimiento de grano.

Analizando la curva correspondiente a las 10 horas, se constata un desplazamiento de la distribución ahora en dirección a mayor tamaño, junto a una nueva extensión (el término estadístico es *curtosis*) horizontal, que reduce la concentración de tamaños en torno a la media. Se comprueba de igual modo que la asimetría anotada a las 8 horas no aparece a las 10 horas. Se puede explicar en base al equilibrio durante el intervalo de 8 a 10 horas de las fuerzas fractura/soldadura, dominado esta vez por la soldadura, desembocando en un mayor tamaño medio (ver Tabla XV) y en más variabilidad de tamaños. Analizando las micrografías de los polvos en este momento de la molienda, Figuras 44E y 45E, se puede decir, como principal resultado, que el objetivo de dispersión/homogeneización de las partículas de refuerzo en las de aglomerante se ha conseguido y resulta óptimo, además las formas son regulares y equiaxiales. Por otro lado, en las Figuras 48a y 48b correspondientes a los resultados de la difracción de rayos X, se puede observar que la tendencia decreciente del *TDC* y la creciente de  $\mu\mathcal{E}$  se ha interrumpido en el intervalo de 8 a 10 horas. Este fenómeno podría ser debido a una recuperación inesperada de la red metálica, lo que explicaría al mismo tiempo el tamaño de partícula, que aumenta en ese periodo de tiempo comprendido entre 8-10 horas.

Por último, la distribución a las 12 horas de molienda es con diferencia la más simétrica, agrupándose las partículas en torno a un tamaño medio algo menor que en el caso de 10 horas, como se comprueba también en la Tabla XV. Parece que el balance entre fractura y soldadura ha oscilado de nuevo, imponiéndose la fractura en este caso y disminuyendo por tanto el tamaño de partícula. La causa puede ser debida al crecimiento de las partículas de CrFe durante el intervalo de 8 a 10 horas comentado en el párrafo anterior, que ha ocasionado mayor propensión a la fractura, que ha ocurrido efectivamente de 10 a 12 horas. Las fotografías de las Figuras 44F y 45F (regiones indicadas con círculos rojos) apoyan esta afirmación al observarse una estructura más agrietada que en el caso de molienda a 10 horas, por rotura de las partículas. Finalizando con la integración de las Figuras 48a y 48b, en ellas se comprueba que de nuevo ocurre una disminución del *TDC* y un aumento de las microdeformaciones, siguiendo el mismo comportamiento evolutivo del intervalo de 4 a 8 horas.

Como explicación de la simetría de las últimas distribuciones de 10 y 12 horas y de la corrección de la curtosis en la final de 12 horas, se afirma que los mecanismos fractura y soldadura durante el intervalo de 8 a 12 horas, por un lado se han ido equilibrando cada vez más, de modo que el grado de autoridad de cualquiera de ellos sobre el otro se reduce (y por tanto su efecto sobre el tamaño) y, por otro lado, se han suavizado en intensidad (lo que conduce a una menor variabilidad de tamaño).

Aclarar en este momento que en las muestras de 4, 6 y 8 horas aparecen segundas distribuciones a la derecha, de escasa población. Son debidas a la aglomeración de partículas, formando conglomerados de mayor tamaño al real. Se ha encontrado numerosas muestras de este hecho [191] y se ha mostrado difícil de evitar. En los casos de 10 y 12 horas se consiguió evitar usando un agente dispersante y ultrasonidos durante tiempos prolongados como preparación previa a la medida de difracción láser.

Resaltar que parece claro el dominio general del mecanismo de fractura hasta las 8 horas, lo que no quiere decir que no haya sucedido el de soldadura, pues sin ella no habría habido homogeneización de la fase de refuerzo en los elementos metálicos. Se explica esa mayor fuerza fragilizadora principalmente por la labor activadora del endurecimiento por deformación de la fase dúctil.

Respecto a si el tiempo ha sido suficiente para completar el proceso de aleación mecánica, indicar que ya desde las 10 horas aparece una estructura simétrica de la distribución de tamaño. Conforme a dicha simetría, integrando con la información suministrada por las imágenes en las que queda clara la homogeneidad de composición y formas, se puede concluir que se ha llegado al equilibrio final propio de los procesos de aleación mecánica. Respecto a la información suministrada por la Figura 43, por las imágenes SEM de las Figuras 44 y 45 y por las curvas de evolución de la Figura 48 se puede concluir:

- 1) Entre 0 y 2 horas se inicia el proceso de AM. Las partículas de CrFe se deforman y toman morfologías alargadas y laminadas y las de CW se fracturan con intensidad reduciendo su tamaño.
- 2) De 2 a 8 horas de molienda la fractura es el efecto predominante frente a la soldadura, ocurriendo ambos mecanismos a la vez. Este hecho dispersa y homogeniza las partículas fracturadas de CW en el interior del CrFe, y reduce paulatinamente el tamaño, a la vez que regulariza formas. Al mismo tiempo el *TDC* decrece y  $\mu\epsilon$  crece.
- 3) A las 10 horas la homogeneización es óptima. Al incrementar la aleación mecánica a 12 horas, se observa que las partículas están más dañadas, exhibiendo fracturas internas y grietas en el contorno. Por otro lado, de 8 a 10 horas se ha invertido la tendencia general de decrecimiento de *TDC* y crecimiento de microdeformaciones, respecto del resto de resultados del análisis XRD.

### 4.1.2) Análisis SEM

En este segundo epígrafe, sólo se presentan las micrografías electrónicas derivadas de la sesión SEM. Los comentarios resultantes del análisis microestructural, se han integrado con los del estudio de evolución de tamaño de partícula, para dar una perspectiva más amplia del proceso de aleación mecánica.

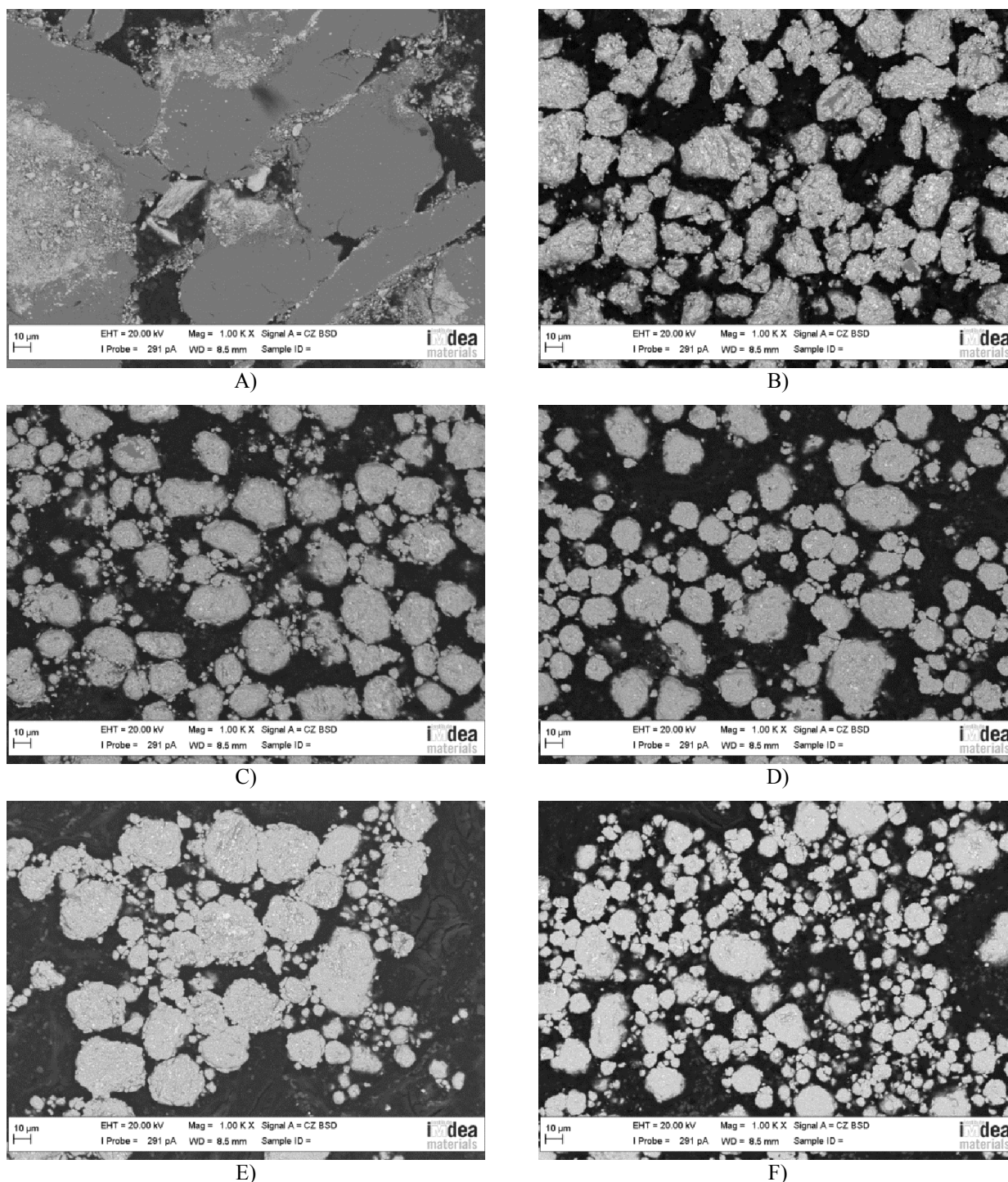


FIGURA 44: Polvos resultantes de la aleación mecánica: A) 2 horas, B) 4 horas, C) 6 horas, D) 8 horas, E) 10 horas, F) 12 horas. Magnificación X1000.



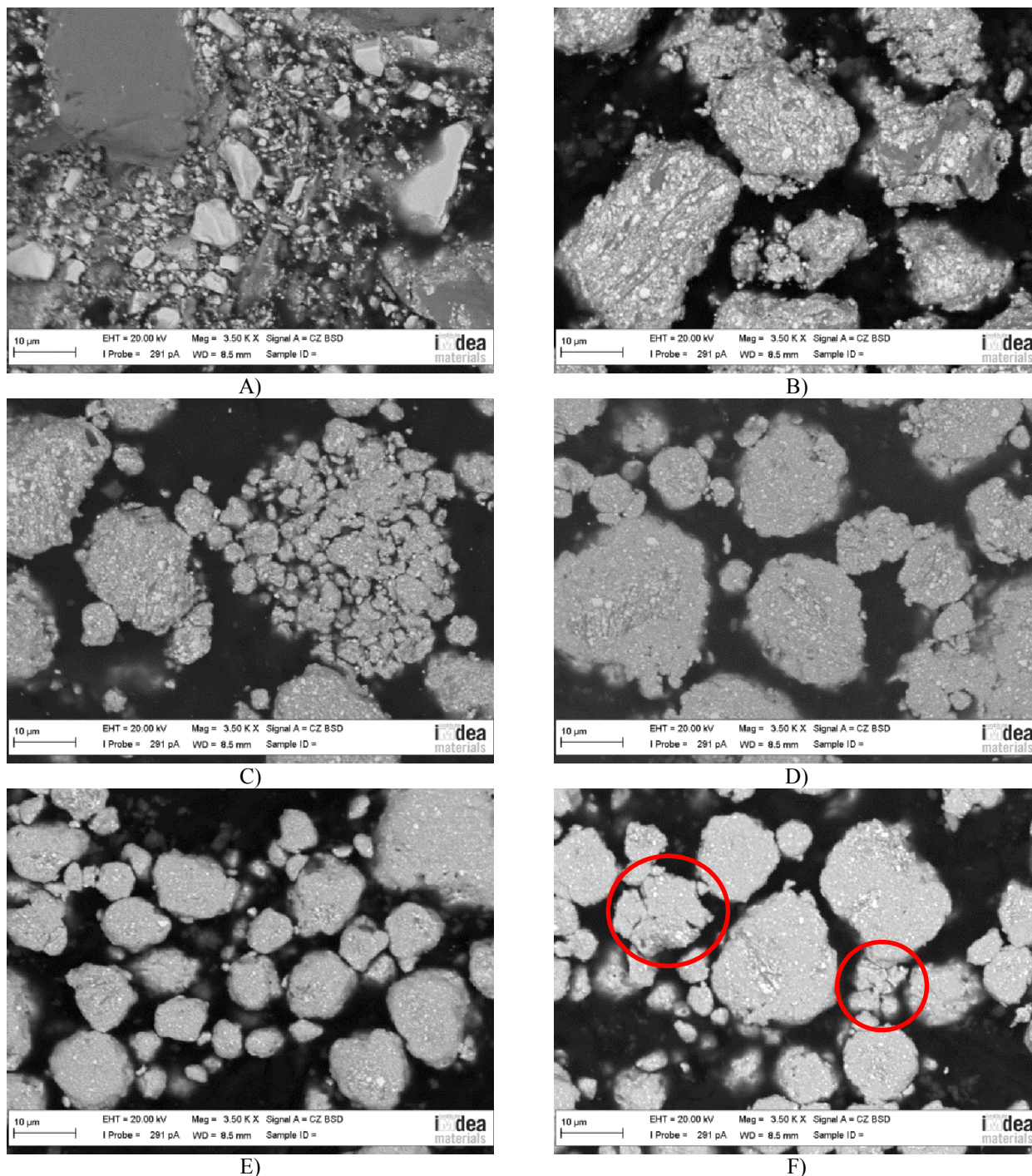


FIGURA 45: Polvos resultantes de la aleación mecánica: A) 2 horas, B) 4 horas, C) 6 horas, D) 8 horas, E) 10 horas, F) 12 horas. Magnificación X3500.

#### 4.1.3) Análisis mediante difracción de rayos X

En esta parte de la sección dedicada a la caracterización de los polvos sometidos a molienda mecánica, se ofrecen los resultados suministrados por el análisis XRD. Primero se representan y comentan los diferentes difractogramas generados, continuando con el cálculo y presentación de los denominados parámetros cristalográficos y terminando con la integración de la toda información extraída en los puntos anteriores sobre distribución de tamaño de partícula y análisis SEM.

#### 4.1.3.1) Estudio de fases, espectros de difracción de Rayos X

Tras los análisis XRD de los polvos aleados mecánicamente durante 4, 6, 8, 10 y 12 horas, en la Figura 46 se presentan los espectros obtenidos.

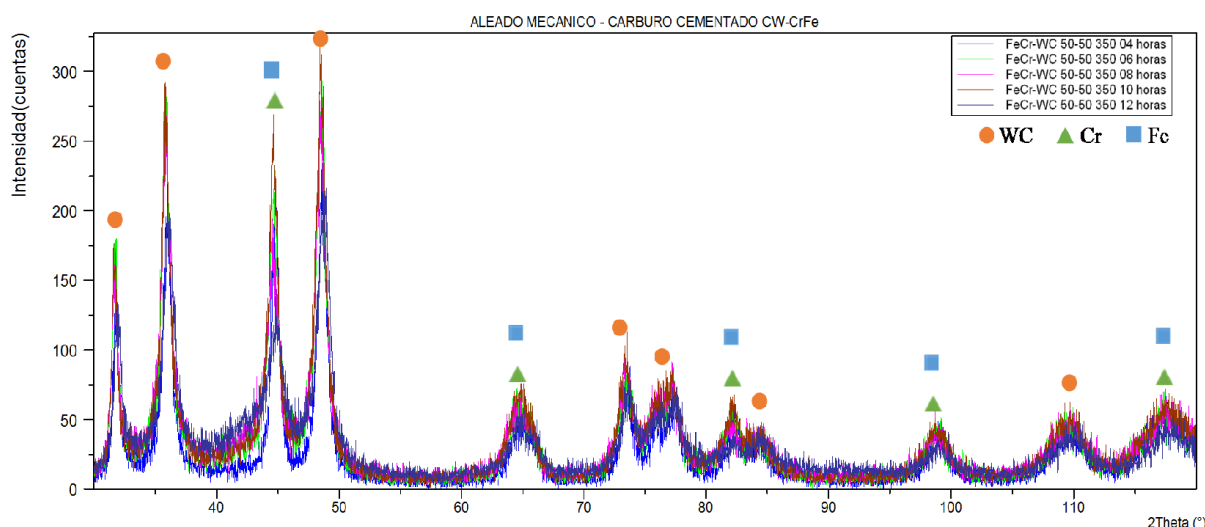


FIGURA 46: Espectros DRX de los polvos sometidos a AM durante 4, 6, 8, 10 y 12 horas.

Como se puede observar en la Figura 46, todos los espectros son muy similares, comprobándose que no han ocurrido reacciones o transformaciones durante el proceso de AM, pues no han aparecido nuevos compuestos o fases en el transcurso de la molienda. En la Figura 47 se muestra con más detalle el difractograma correspondiente al polvo obtenido tras AM de 10 horas, por ser el polvo seleccionado para su consolidación mediante FAHP, y su comparación con los patrones teóricos de difracción de las fases presentes, Cr, Fe y refuerzo WC.

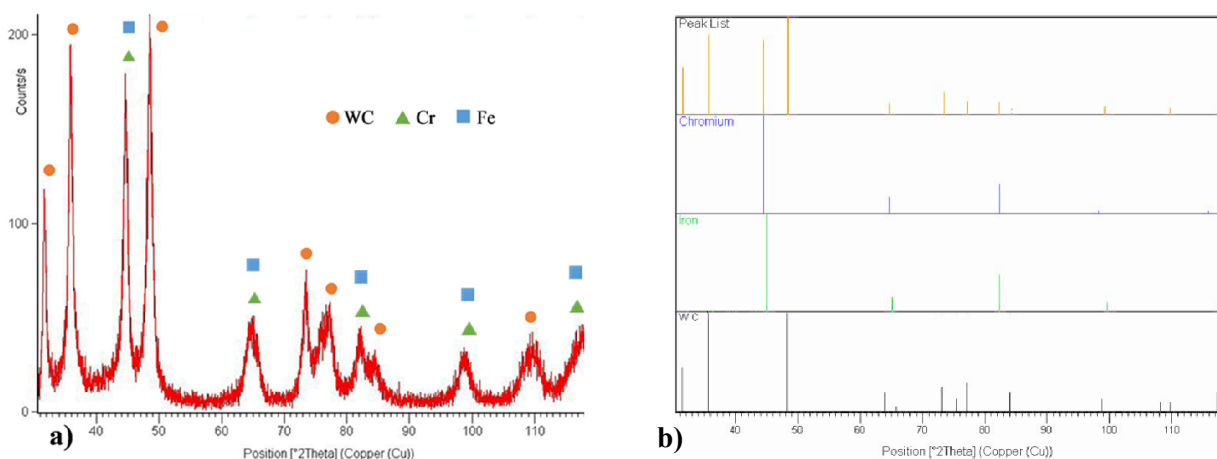


FIGURA 47: Difractograma de polvo AM 10 horas: a) Difractograma, b) comparación con patrones teóricos.

#### 4.1.3.2) Parámetros cristalográficos

En la sección relacionada sobre procedimientos y equipos experimentales, se hizo presentación del tamaño de dominio cristalino ( $TDC$ ) y de las microdeformaciones ( $\mu\mathcal{E}$ ). Se retoma en este momento el método de Scherrer: **(iii)**  $TDC = 0.9\lambda / (B \cos\theta)$  y **(iv)**  $\mu\mathcal{E} = B / (4 \tan\theta)$  y los valores de sus factores en la presente investigación:  $K = 0,9$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .  $B$  o  $FWHM$ , corresponderá al pico más intenso de la fase metálica del carburo cementado, el del cromo, por ser la matriz cuya red se irá modificando a lo largo del proceso de AM. Dicho pico, como se observa en la Figura 47b, aparece

en torno a  $45^\circ$  ( $\theta$ ) y será medido para cada tiempo de aleación mecánica. En la Tabla XVI se recogen los diversos valores de  $FWHM$  y  $\theta$  para los polvos sometidos a 4, 6, 8, 10 y 12 horas de aleación mecánica, al mismo tiempo que los resultados obtenidos de  $TDC$  y  $\mu\mathcal{E}$ .

TABLA XVI: Cálculo de tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones.

	$\theta$ ( $^\circ$ )	$FWHM$ ( $^\circ$ )	$TDC$ (nm)	$\mu\mathcal{E}$ (%)
<b>4 horas de AM</b>	44,84	0,49	12	0,52
<b>6 horas de AM</b>	44,71	0,82	7	0,87
<b>8 horas de AM</b>	44,57	0,93	6	0,99
<b>10 horas de AM</b>	44,62	0,81	7	0,86
<b>12 horas de AM</b>	44,85	1,10	5	1,16

En base a los datos de la Tabla XVI, se genera las curvas de la Figura 48, en las que se representa la evolución con el tiempo de molienda, del tamaño de dominio cristalino y de las microdeformaciones.

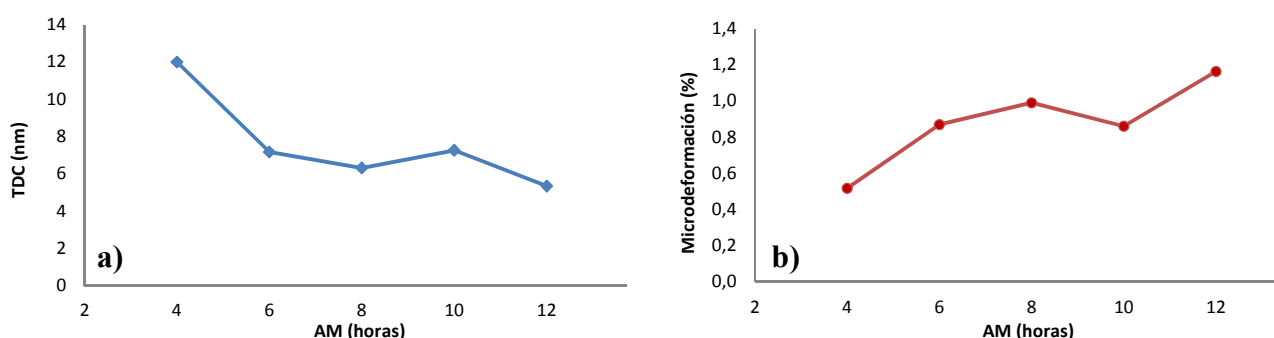


FIGURA 48: Evolución con el tiempo de AM: a) tamaño de dominio cristalino y b) microdeformaciones.

En las curvas de la Figura 48 se puede observar la tendencia general que introduce el proceso de molienda de alta energía de disminuir el  $TDC$  con el tiempo, llegando a obtenerse sistemas nanoestructurados. Por otro lado, las microdeformaciones evolucionan en sentido contrario, van a ser mayores a medida que la red se distorsiona y se introducen más defectos con el proceso de aleación mecánica. Este hecho resulta beneficioso para la consolidación de los polvos. Así, a la hora de consolidar mediante FAHP, interesa tener valores de microdeformaciones altos y  $TDC$  bajos para favorecer los mecanismos de sinterización, siendo estos requisitos perfectamente alcanzados por los polvos aleados mecánicamente durante 10 horas. Tanto la Figura 48, como la idea introducida anteriormente, se han integrado con los estudios de evolución de tamaño de partícula y micrografías SEM, para dar una perspectiva global del proceso de AM.



## ***4.2) Caracterización del carburo cementado/metal duro CW-CrFe tras la consolidación mediante FAHP***

Debido a todo lo expuesto en el epígrafe anterior, se selecciona un tiempo de molienda de 10 horas, al considerar, por un lado, que los efectos potencialmente dañinos del agrietamiento apreciado a las 12 horas se imponen con fuerza a los beneficios de una mejor uniformidad de tamaño. Y por otro lado, que aunque las microdeformaciones toman menor valor que en el caso de AM a 8 horas, en las imágenes SEM (Figura 45D y 45E) se aprecia una mejor microestructura (mejor dispersión y homogenización y menor tamaño del refuerzo CW) en los polvos de AM durante 10 horas. Además, tal y como se incluyó en la introducción teórica, una distribución de tamaño de partícula amplia, tiene un efecto favorable en la compresión del polvo.

El rendimiento aproximado del proceso de molienda fue del 75 % (se introdujeron 40 g de material y se obtuvieron unos 30 g con cada molienda), procediendo a sinterizar dichos polvos mediante la técnica FAHP. Los carburos cementados resultantes de los ensayos de sinterización, expuestos en la metodología experimental, fueron caracterizados microestructural y mecánicamente para analizar su viabilidad como metal duro para fabricación de herramientas de corte. Esta sección se dividirá en la presentación de los resultados de la consolidación y en las sucesivas caracterizaciones llevadas a cabo en los materiales consolidados.

### ***4.2.1) Ensayos realizados mediante FAHP***

A modo de resumen de resultados de sinterización, se ofrece la siguiente Tabla XVII, en la que el valor de densidad experimental, corresponde al método de inmersión o de Arquímedes, tal y como se trató en la *sección 3.2.3.6*).

TABLA XVII: Resultados de los ensayos de consolidación con FAHP.

Número de ensayo	T (°C)	T (min)	Densidad teórica carburo cementado (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad Arquímedes carburo cementado (g/cm <sup>3</sup> )	Densificación carburo cementado (%)
1	1250	10	11,17	7,32	65
2	1400	10	11,17	8,23	74

Los parámetros de temperatura, presión y tiempo, se han seleccionado teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- En primer lugar, se seleccionó una temperatura de consolidación de 1250 °C. Diversos estudios en la literatura emplean esta temperatura para la consolidación de metales y aleaciones complejas por técnicas de sinterización activadas por campo, como es el caso de la presente investigación [139-141]. Sin embargo, durante la consolidación por FAHP se detectó que el termopar de la matriz medía una temperatura inferior a la programada (1100 °C) por lo que, unido a la baja densificación del metal duro obtenido (65 % como se puede ver en la Tabla XVII), condujo a la selección de una temperatura superior, de 1400 °C. Esta temperatura de consolidación ha sido usada en técnicas similares de sinterizado de metales duros, concretamente en la técnica HFIHS (recordemos High Frequency Induction-heated Sintering o sinterizado con calentamiento mediante inducción a alta frecuencia) con buenos resultados [197-202].

- Por otro lado, se opta por un tiempo de permanencia a condiciones estacionarias de 10 minutos y por una aplicación de 50 MPa de presión, puesto que son los valores empleados usualmente en este

tipo de procesado [139-141, 192-197].

Un método de evaluar la densificación alcanzada tras los ensayos de FAHP, consiste en analizar las gráficas experimentales de contracción frente al tiempo (Figura 49), obtenidas para las dos temperaturas de consolidación ensayadas en este proyecto.

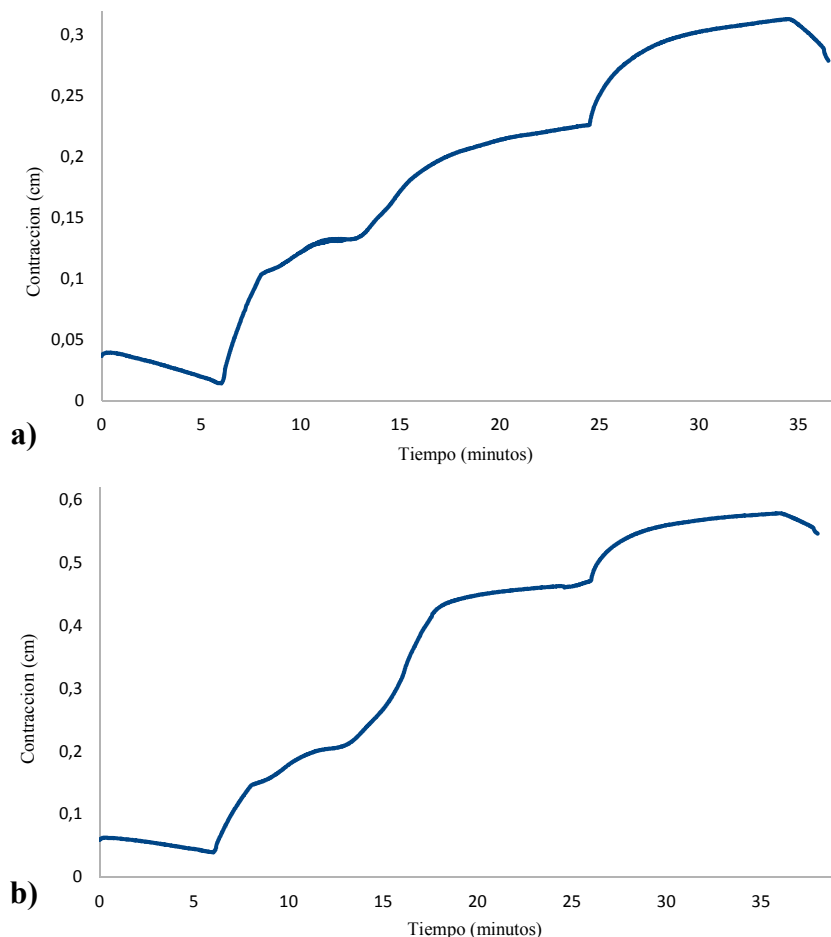


FIGURA 49: Evolución experimental de la contracción durante el ensayo: a) 1250 °C, b) 1400 °C.

En dichas gráficas mostrando la contracción se observan las diferentes etapas programadas en el procesado, y su repercusión en la evolución de la contracción. El dato de contracción al inicio del programa es distinto de cero, por lo que habrá que considerarlo como referencia de origen a la hora de hablar de contracción total. Cabe destacar que al final del ensayo, todas las curvas acusan cierta dilatación, debido al efecto de recuperación elástica durante el enfriamiento. Es decir, el cambio de pendiente de positiva a negativa que se observa en la Figura 49, se debe a que al dejar de aplicar presión, el material se ve liberado para recuperar esa parte de la contracción total correspondiente a deformación elástica. Se puede concluir al valorar las curvas obtenidas para ambas temperaturas que la consolidación a 1400 °C resulta más eficaz en cuanto a la densificación, por un doble hecho: i) mayor contracción total: de 0,05 cm a 0,58 cm aproximadamente de la curva b), frente a un rango de 0,03 cm a 0,32 cm de la curva a), ii) el tramo correspondiente a la etapa de sinterización (zona intermedia de Figura 49, aproximadamente de 16,5 a 26,5 minutos según programa para 1400 °C y de 15 a 25 minutos para 1250 °C) se ajusta en su parte final mejor y en menor tiempo a una recta horizontal en el gráfico b) que en el a), ofreciendo una buena similitud con la tendencia teórica esperada de la Figura 20.

Por otro lado, en este trabajo se trató de mejorar la densificación de los carburos cementados consolidados, programando con un nuevo ensayo a temperatura de consolidación de 1400 °C, pero aumentando el tiempo de procesado a 14 minutos en lugar de 10 minutos. A los 12 minutos de ensayo, se tuvo que interrumpir el ensayo porque se deformaban las piezas (yunques) de amarrado de los punzones de compresión. Por lo tanto, no se puede concluir si un mayor tiempo de exposición de la probeta al proceso de consolidación ofrecería resultados de menor porosidad y, por tanto, mejores propiedades mecánicas.

#### 4.2.2) *Análisis mediante microscopía electrónica de barrido*

Se realiza la caracterización mediante SEM del metal duro consolidado a 1250 °C y 1400 °C, proveniente de polvo sometido a aleación mecánica a 350 rpm durante 10 horas.

##### 4.2.2.1) Análisis microestructural mediante SEM

En las Figuras 50 y 51, se muestran las imágenes correspondientes a las muestras sinterizadas a 1250°C y 1400 °C, respectivamente.

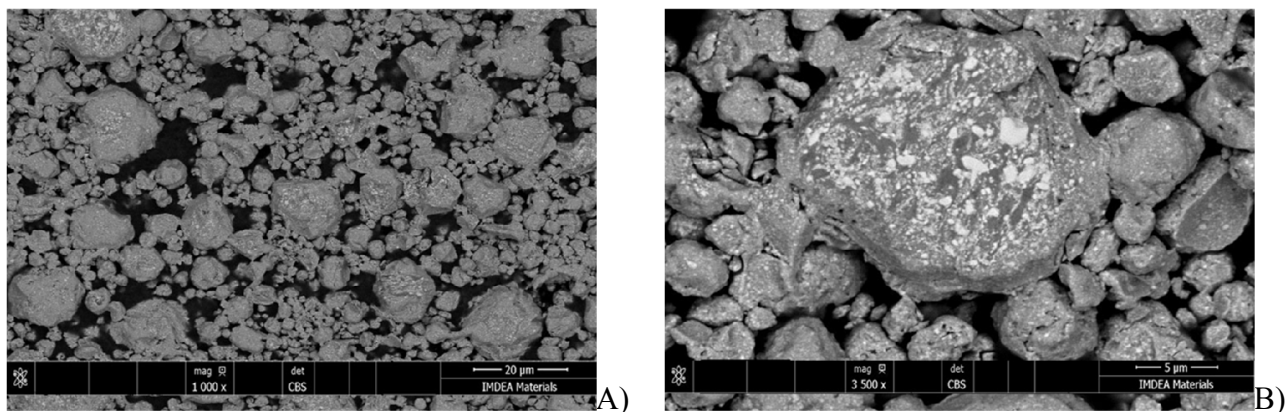


FIGURA 50: Carbuero cementado CW-CrFe sinterizado a 1250 °C, magnificación: A) X1000, B) X3500.

En las imágenes de SEM de la Figura 50 se comprueba que el proceso de sinterización no ha sido completado. Se observan partículas de polvo prácticamente aisladas, con escasos cuellos de unión, confirmando el bajo valor de densificación (Tabla XVII) y la poca eficacia del ensayo de consolidación a 1250 °C.

Por otro lado, en las imágenes SEM de la Figura 51 se distinguen las dos fases, el metal CrFe aglomerante (gris) y el refuerzo CW (blanco). En general, se comprueba buena homogeneización, con existencia en la microestructura de algunas regiones aisladas de bajo contenido en refuerzo, como se puede observar en la Figura 51D.

Aunque en la Figura 51 se observa algo de porosidad aleatoriamente distribuida, ésta no es significativa. Conforme a la teoría, la cantidad, tamaño y forma de los poros son factores que afectan reduciendo las propiedades mecánicas del material [203, 205]. Actúan como defectos que concentran las tensiones internas, iniciando o propagando grietas y fragilizando de esta manera dramáticamente el material, por esa razón, los poros con forma irregular son más dañinos que los esféricos, ya que presentan bordes angulosos o filos que acentúan este efecto activador de tensiones. En nuestro caso, se puede afirmar que la presencia de poros no es de extrema gravedad al no aparecer de forma masiva, ser pequeños en comparación con el grano de CW y poseer forma aproximadamente esférica.



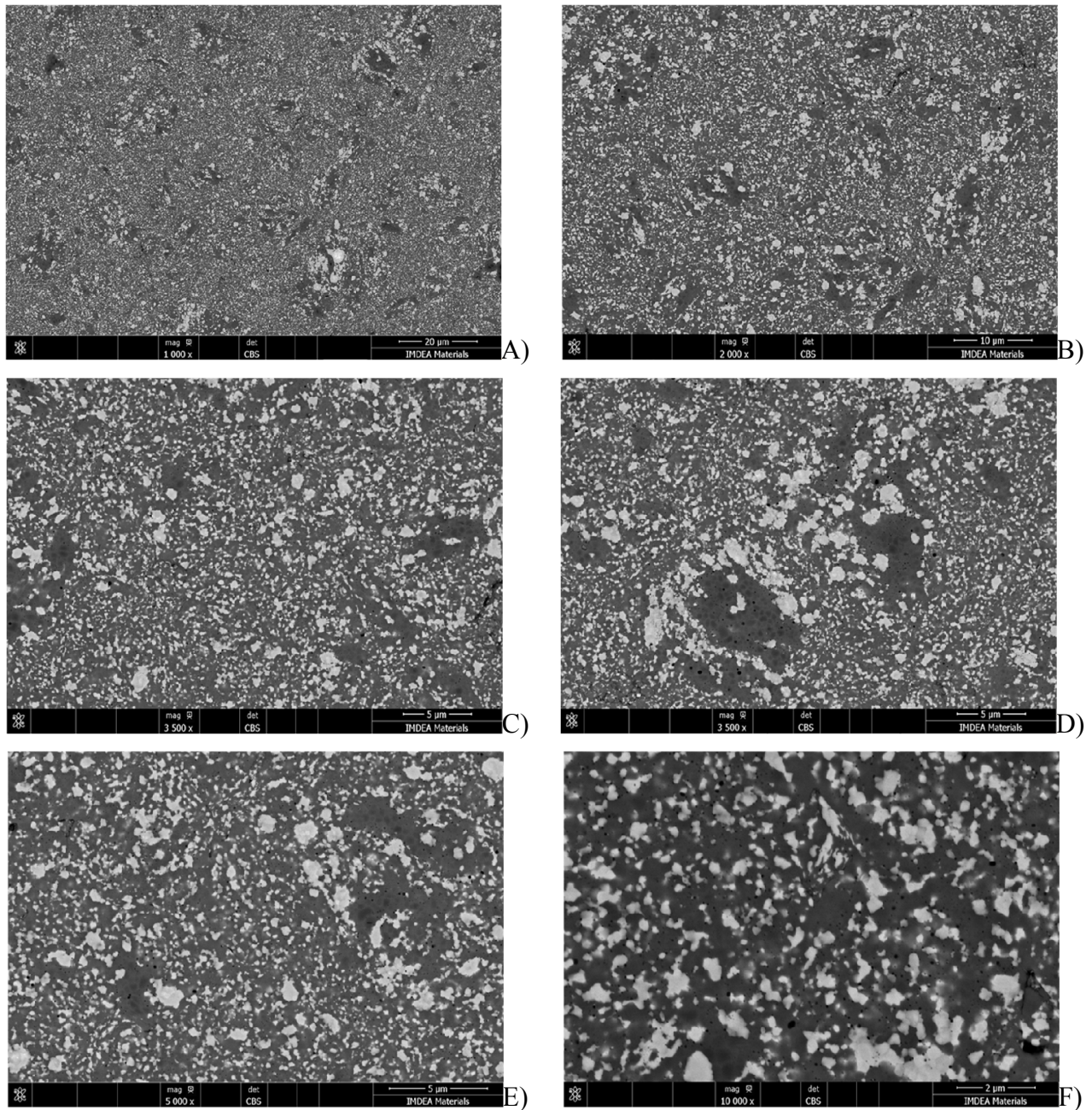


FIGURA 51: Carburo cementado CW-CrFe sinterizado a 1400 °C, magnificación: A) X1000, B) X2000, C) y D) X3500, E) X5000, F) X10000.

En la Figura 52 se analiza y compara la microestructura del polvo con la del carburo cementado consolidado. Se observa un crecimiento de tamaño del refuerzo de CW en el carburo cementado consolidado, con respecto al del polvo aleado mecánicamente durante 10 horas. En la Figura 52A se puede observar que las partículas de refuerzo de CW (blancas), embebidas en la matriz de CrFe, tienen un diámetro de gran variabilidad, entre 0,5-1  $\mu\text{m}$  y tras el sinterizado de entre 1-2  $\mu\text{m}$  (Figura 52B), por lo que el tamaño ha aumentado en un factor 2 aproximadamente. Este fenómeno ha sido descrito por algunos autores en sinterizados de otros tipos de metal duro reforzados con CW [48].

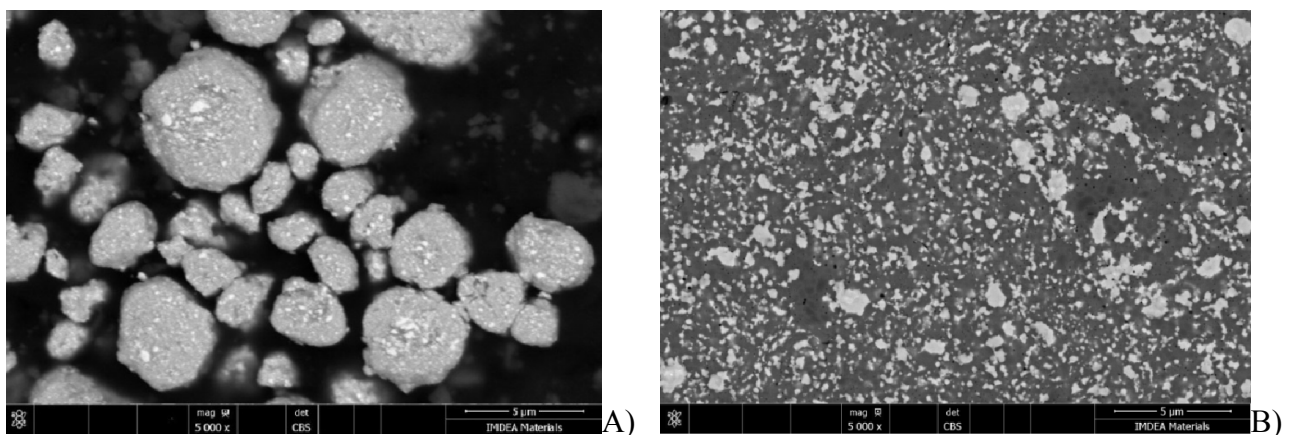


FIGURA 52: Imágenes SEM del metal duro CW-CrFe consolidado a 1400 °C: A) polvo, B) consolidado. Magnificación X5000.

#### 4.2.2.2) Análisis SEM/EDX

Con el fin de analizar la composición de las fases encontradas en el metal duro CW-CrFe en mayor profundidad, se ha procedido a la realización de diversos análisis mediante EDX en la muestra consolidada a 1400 °C durante 10 minutos.

En primer lugar se ha realizado un cálculo para conocer los porcentajes en peso teóricos de cada elemento que cabría esperar en el material consolidado en esta investigación (Tabla XVIII).

TABLA XVIII: Porcentaje en peso teórico de cada elemento en el metal duro CW-CrFe.

Elemento		Porcentaje en peso de elemento en el polvo inicial	Porcentaje en peso de la fase en el metal duro	Porcentaje en peso final
<b>CrFe</b> (Datos en base a fabricante)	Fe	29,00 %	50 %	14,30 %
	Cr	71,00 %		35,70 %
<b>CW</b> (Datos en base a estequiometria)	W	93,88 %	50 %	46,94 %
	C	6,12 %		3,06 %

Los resultados de EDX (se muestra un ejemplo en la Figura 53) reflejan que los valores experimentales se asemejan mucho a los calculados teóricamente. Este hecho es indicativo del éxito obtenido en este trabajo en lo referente a la obtención de un metal duro, a partir de polvos aleados mecánicamente con composición 50 % en peso de CrFe y 50 % en peso de CW, manteniendo el carburo cementado consolidado la estequiometria de los polvos de partida, con una buena homogeneización, derivando en una distribución uniforme de cada elemento a lo largo del material.

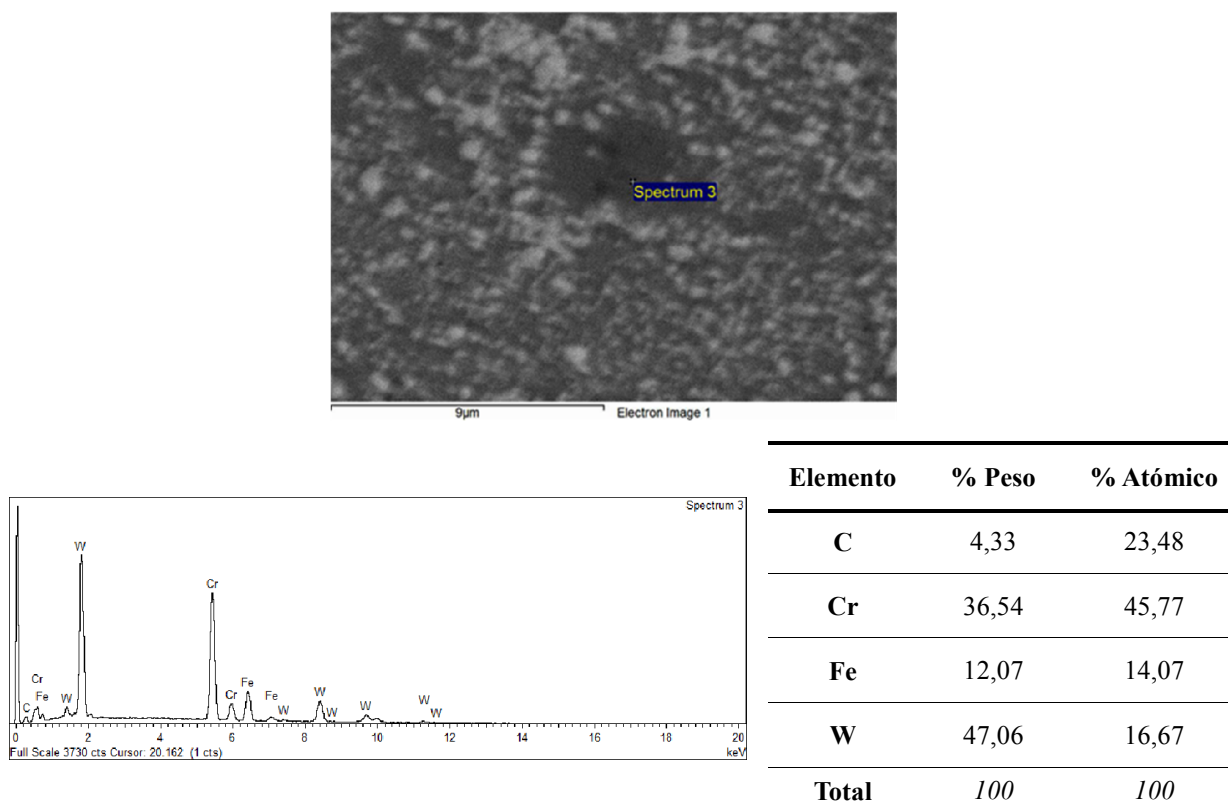


FIGURA 53: Ejemplo de EDX realizado en el carburo cementado/metal duro CW-CrFe.

En el presente estudio, no se han distinguido mediante EDX diferencias de composición entre la matriz metálica de CrFe y el refuerzo de CW, debido a que se ha seleccionado una región de análisis de una amplitud tal que abarca al mismo tiempo ambas fases presentes en el metal duro diseñado y procesado. Es importante subrayar en este punto, que aparecen sólo aquellos elementos que se suministran al compuesto (polvos iniciales CrFe y CW), por lo que se puede decir que no ha ocurrido contaminación por parte del material de la vasija, de las bolas empleadas en la molienda, ni por la atmósfera, tanto durante la molienda mecánica como en la sinterización por FAHP.

#### 4.2.3) Análisis de imagen

No es del todo adecuado que el factor descriptor principal del carburo cementado fabricado en el presente trabajo sea el porcentaje en peso, ya que éste ha podido cambiar desde la mezcla inicial, a través de los procesos de aleación mecánica y sinterización. También influye el hecho de que la densificación no sea completa, puesto que los poros están “consumiendo” una parte del volumen total. De manera que se establece como más adecuado que la característica de referencia sea la proporción volumétrica de la fase refuerzo.

En este epígrafe se presentan los resultados del análisis de imagen sobre micrografías SEM del carburo cementado sinterizado en esta investigación (CW-CrFe) a 1400 °C. La teoría, procedimiento y software relacionados con el análisis de imagen se presentaron en la sección 3.2.3.5). En la Figura 54 se incluye un ejemplo real de una de las imágenes FEGSEM analizadas, que es representativa de la microestructura presentada por el carburo cementado en todo el volumen de la muestra, con una magnificación x1000. Además, en dicha figura se presenta el histograma de niveles de gris asociado (que señala el valor de nivel de gris que toma el software como umbral clasificatorio) y el resultado de la transformación a imagen binaria o "thresholding".



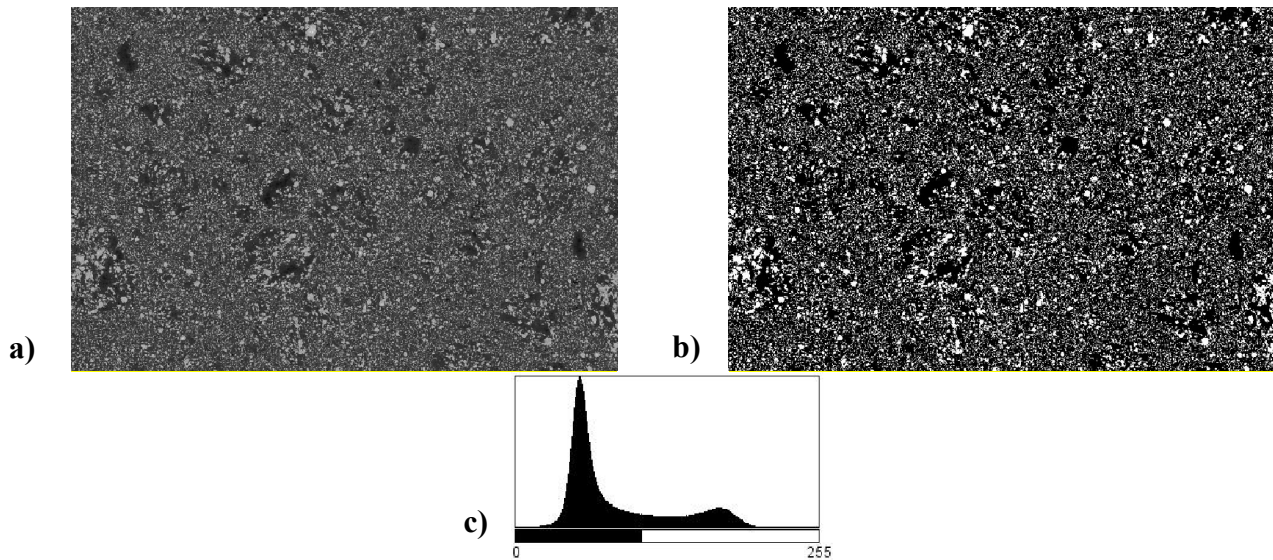


Figura 54: Análisis de imagen del carburo cementado consolidado (CW-CrFe), a) imagen FEGSEM, b) imagen binaria, c) histograma de niveles de gris.

El análisis realizado, arroja un resultado del  $30 \pm 5$  % de volumen ocupado por la fase de refuerzo de CW, respecto al volumen total de carburo cementado. Por lo tanto, se estima un porcentaje en volumen de CW en la matriz metálica de un 30 %, el cuál es muy inferior a los porcentajes en volumen generalmente empleados en otros carburos cementados comerciales, que usualmente varían entre 55-95 % en volumen de refuerzo [206, 207].

#### 4.2.4) Estudio de dureza Vickers

El estudio de dureza Vickers ofrece un resultado de  $HV1 = 1102 \pm 43$ . Es un valor muy prometedor, al estar dentro del rango de las versiones comerciales, y más teniendo en cuenta que el porcentaje en volumen de refuerzo en el carburo cementado de este proyecto (en torno al 30 % en volumen de CW) es muy inferior al presentado comúnmente por otros grados de carburos cementados existentes en el mercado [206, 207]. Además, esta dureza obtenida experimentalmente tiene altas expectativas de ser mejorada, pues en este caso el resultado está vinculado a un valor de densificación del 74 % tras consolidación por FAHP a  $1400^{\circ}\text{C}$ .





# ***CAPÍTULO 5:***

# ***CONCLUSIONES***



## 5) CONCLUSIONES

Las conclusiones y aportaciones más importantes de este proyecto de investigación son:

- El diseño del carburo cementado/metal duro de CW-CrFe ha sido un éxito debido a que el uso de CrFe como matriz metálica ha permitido la eliminación del Co, más tóxico y caro y con menos opciones de disponibilidad y reciclabilidad que la opción utilizada. En un uso industrial del metal duro fabricado en este proyecto de investigación, son inmediatos los beneficios económicos y estratégicos (con respeto a aquella legislación y normativa que se está desarrollando en la actualidad). Además, la elección de CW como fase de refuerzo ha concluido con la fase metálica en una buena interacción. Por otro lado, la composición diseñada para el AM del 50 % en peso de ambas partes se ha revelado correcta, las cantidades introducidas de cada fase han interaccionado bien permitiendo la síntesis del producto. Además, no se han obtenido fases inesperadas y que puedan empeorar las propiedades mecánicas del material procesado, como sería el caso de la formación de algunos carburos complejos o de grafito.
- Las técnicas de pulvimetalurgia seleccionadas, aleación mecánica para la obtención del polvo y FAHP para la consolidación, se han confirmado como eficaces para la obtención del carburo cementado/metal duro con la composición diseñada. Ambas técnicas se alejan del método convencional de obtención de carburos cementados (mezcla simple + prensado + sinterización en horno), ofreciendo novedosas vertientes tecnológicas flexibles (la aleación mecánica permite gran variedad de composiciones), rápidas (el FAHP se cataloga dentro de los métodos de consolidado rápidos) y en general con buenos resultados en la calidad de los materiales así obtenidos.
- Dentro de las técnicas pulvimetalúrgicas empleadas en el presente trabajo, se han optimizado las variables del procesado en estado sólido. La aleación mecánica se ha ajustado a 350 rpm y 10 horas de molienda, permitiendo obtener polvos con morfología redondeada y microestructura homogénea, en los que cada partícula presenta la composición deseada de CrFe y CW. Una dispersión fina y homogénea del refuerzo en la matriz metálica es sinónimo de buenas propiedades mecánicas en el material sinterizado. La consolidación mediante la novedosa técnica FAHP a 1400 °C, 50 MPa de presión y 10 minutos a la temperatura de consolidación, conduce a la obtención del metal duro diseñado con una microestructura en la que el refuerzo de CW se encuentra aleatoriamente disperso en la matriz metálica de CrFe. El cuidado en todo aquel posible factor que pudiera afectar al producto final ha derivado en un material libre de contaminación. En concreto, la reposición programada de Ar en la vasija cada hora real de proceso, la recogida en cámara sellada de Ar de los polvos de molienda, el uso durante la consolidación de una lámina de W entre la matriz y los polvos y la realización de vacío en la cámara de sinterización, son condiciones útiles para obtener carburos cementados de elevada pureza.
- El carburo cementado sinterizado, posee una microestructura homogénea sin excesivo crecimiento de grano. Además, su dureza es muy prometedora ( $HV1=1102$ ), al estar vinculada a un porcentaje en volumen de refuerzo de CW en la matriz metálica de tan sólo un 30 %, porcentaje considerablemente inferior al de carburos cementados comerciales con mayores porcentajes en volumen de refuerzo (superiores a 55 % en volumen) y, sin embargo, valores similares de dureza.
- Como conclusión final, debido a las buenas propiedades microestructurales y mecánicas del carburo cementado CW-CrFe diseñado en esta investigación, se debe considerar este material como digno de estudio y desarrollo en el mundo del metal duro, para su futura introducción en el mercado como herramienta de corte.



## ***CAPÍTULO 6***

# ***LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN***



## 6) LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

A partir de los resultados de esta investigación, se abren muchos campos por explorar en el desarrollo de los carburos cementados con matriz CrFe, entre los que cabría destacar:

1) Estudio de la resistencia a la corrosión en diferentes ambientes del carburo cementado/metal duro diseñado y obtenido en este proyecto. Es asumible que dicha resistencia sea elevada, contando con el efecto beneficioso del Cr en este aspecto [208], ofreciendo de ese modo más valor a este material para su uso como herramienta de corte.

2) De igual modo, como ampliación de la descripción del material fabricado, sería aconsejable realizar el análisis sobre el comportamiento al desgaste y de tenacidad, no sólo a temperatura ambiente, también a altas temperaturas (en la zona de corte se pueden alcanzar temperaturas de entre 600 °C –700 °C) [209]. Los ambientes de trabajo de las herramientas de corte son extremos en lo concerniente a fuerzas de contacto, temperaturas, reactividad entre materiales, etc. Estas condiciones propician que suceda desgaste y que la herramienta de corte vea limitada su eficacia y vida útil. De igual modo, el entorno de corte es dinámico y sometido a variaciones de temperatura, velocidades de producción, etc. Roturas y daños en la herramienta de corte suponen costes, tanto de material como de interrupción de la producción. Por tanto, la resistencia al desgaste y la tenacidad a la fractura, son dos de los principales requerimientos a cumplir por los materiales con los que fabricar herramientas de corte y por eso la importancia de estudiar dichas propiedades.

3) Ensayos de mojado e infiltración de aleaciones CrFe, para evaluar la mojabilidad y la distribución de las fases líquidas, sobre sustrato de CW. Además, se propone el uso de la herramienta de software de simulación cinética DICTRA que permitiría predecir la naturaleza (inerte, disolutiva o reactiva) y el grado de interacción entre las fases del carburo cementado CW- CrFe.

4) Es posible tratar de mejorar la densificación de la consolidación mediante FAHP, variando alguno de los parámetros del procesado. A modo de ejemplo de nuevas vías de procesado, se proponen las siguientes modificaciones: a) aumento de la presión de 50 MPa a 70 MPa, b) cambio de la temperatura de introducción de la presión de 600 °C a una temperatura algo inferior (por ejemplo 400 °C) para tratar favorecer el proceso de sinterización.

5) Una opción muy interesante, sería la consolidación del metal duro mediante otras técnicas de sinterización novedosas, como HIP o SPS. Se podría esperar de estos métodos la obtención de mayores valores de densificación, mejorando así las propiedades mecánicas finales del material.

6) Se podría incrementar el volumen de refuerzo de CW hasta unos valores del 40-60 %, respecto del total, lo que probablemente supondría una mejora de propiedades mecánicas, debiéndose de analizar la influencia de la modificación del porcentaje sobre la microestructura y las propiedades del carburo cementado. Otra opción podría ser añadir, aparte del CW, otro tipo de refuerzo como podría ser el Ti(C,N).

7) También se podrían evaluar otras opciones variando la composición de la matriz metálica, modificando por ejemplo el porcentaje de Cr con respecto al Fe, o incluyendo otros elementos en la aleación, como Mo.





# REFERENCIAS

- 1 Briesecka M., Bohn M., Lengauer W. *Diffusion and solubility of Cr in WC*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. 489: p. 408–414.
- 2 Ruiz-Román J. M., Cambronero L. E. G., Suárez J. C., Corpas F., y Ruiz-Prieto J. M. *Aceros rápidos reforzados con carburos mediante molino de alta energía*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Mayo-Junio 2000. 39(3).
- 3 Brookes, K. *There's more to hard materials than tungsten carbide alone*. Metal Powder Report, 2011. 66(2): p. 36-45.
- 4 Askeland D., Fulay P., Wright W. *Ciencia e ingeniería de materiales: Capítulo 4 Imperfecciones en los arreglos atómicos e iónicos*, Sexta edición. Cengage Learning, 2012.
- 5 Sarin V. K., Mari D., Llanes L., Nebel C. E. *Comprehensive hards materials, Vol. 1: Hards Metals*. Ed. Elsevier, 2014: p. 3, 4.
- 6 Upadhyaya, G.S. *Materials science of cemented carbides - an overview*. Materials & Design, 2001. 22(6): p. 483-489.
- 7 Sarin V. K., Mari D., Llanes L., Nebel C. E. *Comprehensive hards materials, Vol. 1: Hards Metals*. Ed. Elsevier, 2014: p. 5, 6.
- 8 Sarin V. K., Mari D., Llanes L., Nebel C. E. *Comprehensive hards materials, Vol. 1: Hards Metals*. Ed. Elsevier, 2014: p. 12.
- 9 Sarin V. K., Mari D., Llanes L., Nebel C. E. *Comprehensive hards materials, Vol. 1: Hards Metals*. Ed. Elsevier, 2014: p. 38.
- 10 Richter V., Ruthenford M. *On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials*. International journal of refractory metals and hards materials, 1999. 17: p. 141-152.
- 11 Sarin V. K., Mari D., Llanes L., Nebel C. E. *Comprehensive hards materials, Vol. 1: Hards Metals*. Ed. Elsevier, 2014: p. 50-88.
- 12 [www.ceratizit.com](http://www.ceratizit.com)
- 13 [www.sandvik.com](http://www.sandvik.com)
- 14 [www.kyocera-unimerco.com](http://www.kyocera-unimerco.com)
- 15 Astakhov J. P. *Tribology of metal cutting*. U.K Elsevier, 2006.
- 16 Sarin V. K., Mari D., Llanes L., Nebel C. E. *Comprehensive hards materials, Vol. 1: Hards Metals*. Ed. Elsevier, 2014: p. 25.
- 17 Ettmayer, P. *Hardmetals and cermets*. Annual Review of Materials Science, 1989. 19: p. 145-164
- 18 Sarin V. K., Mari D., Llanes L., Nebel C. E. *Comprehensive hards materials, Vol. 1: Hards Metals*. Ed. Elsevier, 2014: p. 33.
- 19 Goretzki H., E.H.E., Scheuermann W. *Electronic structure of refractory carbides and its relation to wetting*. Modern developments in powder metallurgy, 1971. 4: p. 327-337.
- 20 Upadhyaya, G.S. and Bhaumik S.K. *Sintering of submicron WC-10wt.%Co hard metals containing nickel and iron*. Materials Science and Engineering: A, 1988. 105–106, Part 1(0): p. 249-256.
- 21 Alvaredo P. *Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Instituto de Materiales Álvaro Alonso Barba, 2012: p. 13.

- 22 Gille, G., *et al.* *Advanced and new grades of WC and binder powder - their properties and application.* International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000. 18(2-3): p. 87-102.
- 23 Fernandes C.M., Senos A.M.R. *Cemented carbide phase diagrams: A review.* Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. 29: p. 406.
- 24 Department of health and human services. *National Toxicology Program.* <http://ntp.niehs.nih.gov/?objectid=03C9AF75-E1BF-FF40-DBA9EC0928DF8B15> [cited 2012].
- 25 Moskowit D., Ford M.J., and Humenik M. *High-strength tungsten carbides.* International Journal of Powder Metallurgy, 1970. 6(4): p. 55-&.
- 26 Moskowitz D., H.M., *Cemented titanium carbide cutting tools.* Modern developments in powder metallurgy, 1966. 3.
- 27 Prakash, L. *Weiterentwicklung, von Wolfram carbid Hartmetallen unter Verwendung von Eisen Basis-Bindelegierungen.* Technical University Karlsruhe, 1979.
- 28 Eilling A., C.B., Gille G., Gries B. *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis (Nanoskalige Hartmetalle mit Fe-basierten Bindern).* Ed. H. Kolaska. Vol. 24, 2008: Hagen. P. 91-106.
- 29 Gries B, P.L. *Cobalt free binder alloys for hard metals: Consolidation of ready-to-press powder and sintered properties.* In Proceedings International conference of tungsten, refractory and & hard materials VII, MPIF & APMI, 2008. Washington.
- 30 Sailer, T., *et al.* *Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained hardmetals.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001. 19(4-6): p. 553-559.
- 31 Wittmann, B. *Hardmetals based on alternative binders*, 2002. TU Wien: Viena.
- 32 Gries, B. *Selection criteria of Fe containing hardmetal binders for metal cutting tools.* In Proceedings Euro PM2009, 2009. Copenhagen: EPMA.
- 33 Wittmann B., Schubert W. D., and Lux. *Proc. PM*, 2002. Lausanne, EPMA: p. 303-308.
- 34 Fernandes C.M., Senos A.M.R. *Cemented carbide phase diagrams: A review.* Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. 29: p. 405-418.
- 35 Uhrenius, B., Pastor H., and Pauty E. *On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997. 15(1-3): p. 139-149.
- 36 Sigl L. S., S.K.A. *TiB<sub>2</sub>-based cemented borides - A new generation of hardmetals.* Powder Metallurgy International, 1991. 23(4): p. 221-224.
- 37 Chaporova I. N., S.Y.A. *Investigation of the carburizing process in tungsten carbide hard alloys with cobalt and nickel.* Hard metal production technology and research USSR, 1964: p. 196-211.
- 38 Jia, K., Fischer T.E., and Gallois B. *Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites.* Nanostructured Materials, 1998. 10(5): p. 875-891.
- 39 Tracey, V.A. *Nickel in hardmetals.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1992. 11(3): p. 137-149.
- 40 Bergström, M. *The Eta-carbides in the ternary system FeWC at 1250 °C.* Materials Science and Engineering, 1977. 27(3): p. 257-269.
- 41 Davies T. J., O.A.A. *Developing matrixes for hard metals.* In HMP92 International Conference of advances in hard materials production, 1992. Shrewsbury: MPR Publishing services.
- 42 Uhrenius, B., *et al.* *Phase equilibria and phase diagrams in carbide systems.* Journal of Phase Equilibria, 1995. 16(5): p. 430-440.
- 43 Wittmann, B., Schubert W.-D., and Lux B. *WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hardmetals.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002. 20(1): p. 51-60.
- 44 Alvarado P. *Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades.* Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Instituto de Materiales Álvaro Alonso Barba, 2012: p. 181.

- 45 Chen S., Xiong W., Yao Z., Zhang G., Chen X., Huang B. , Yang Q. *Corrosion behavior of Ti(C,N)-Ni/Cr cermets in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. 47: p. 139–144.
- 46 Yang Q., Xiong W., Zhang M., Huang B., Chen S. *Microstructure and mechanical properties of Mo-free Ti(C,N)-based cermets with Ni-xCr binders*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 636: p. 270–274.
- 47 Kai-hua S., Ke-chao Z., Zhi-you L., Xiu-qi Z., Shang-zhi X., Zhao-yu M. *Effect of adding method of Cr on microstructure and properties of WC-9Ni-2Cr cemented carbides*. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. 38: p. 1–6.
- 48 Bonache V., Salvador M.D., Fernández A., Borrell A. *Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> addition and consolidation by SPS and HIP technologies*. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. 29: p. 202–208.
- 49 Fang Z., Wang X., Taegong R., Hwang K., Sohn H. *Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide—a review*. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2009. 27: p. 288–99.
- 50 Lee H., Kim D., Hwang N., Kin D. *Role of vanadium carbide additive during sintering of WC-Co: mechanism of grain growth inhibition*. J. Am. Ceram. Soc., 2003. 86(1): p. 152–4.
- 51 Lay S., Hamar-Thibault S., Lackner A. *Location of VC in VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> codoped WC-Co cermets by HREM and EELS*. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2002. 20: p. 61–9
- 52 Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T. *High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC-Co compound*. Sci. Technol. Adv. Mater., 2000. 1: p. 197–204.
- 53 Bonache V., Salvador M.D., Rocha V.G., Borrell A. *Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC-12Co-VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> mixture by spark plasma sintering*. Ceramics International, 2011. 37: p. 1139–1142.
- 54 Fernandes C.M., Popovich V., Matos M., Senos A.M.R., Vieira M.T. *Carbide phases formed in WC-M (M = Fe/Ni/Cr) systems*. Ceramics International, 2009. 35: p. 369–372.
- 55 Penrice T.W. *Alternative binders for hardmetals*. Carbide Tool J., 1988. 20(4): p. 12–15.
- 56 Ekemar S., Lindholm L., Hartzell L.T. *Aspects on nickel as a binder metal in WC-based cemented carbides*. In: Proceedings of the 10th Plansee Seminar on Metallwerk Plansee, vol. 1, 1981: p. 477–824.
- 57 Fernandes C.M., Ferreira V.M., Senos A.M.R., Vieira M.T. *Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles*. Surf. Coat. Technol., 2003. 176(1): p. 103–108.
- 58 Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T. *Sintering of tungsten carbide particles sputter-deposited with stainless steel*. Int. J. Refract. Metals Hard Mater., 2003. 21: p. 147–154.
- 59 Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T. *Control of eta carbide formation in tungsten carbide powders sputter-deposited with (Fe/Ni/Cr)*. Int. J. Refract. Metals Hard Mater., 2007. 25: p. 310–317.
- 60 Guillermet A.F. *The Co-Fe-Ni-W-C phase diagram: a thermodynamic description and calculated sections for (Co-Fe-Ni) bonded cemented WC tools*. Metallkunde, 1989. 80(2): p. 83–94.
- 61 Guillermet A.F. *Use of phase-diagram calculations in selecting the composition of Fe-Ni bonded WC tools*. Int. J. Refract. Metals Hard Mater., 1987. 6(1): p. 24–27.
- 62 Guillermet A.F. *An assessment in the Fe-Ni-W-C phase diagram*. Metallkunde, 1987. 78(3): p. 165–171.
- 63 Oficina Española de Patentes y Marcas. [www.espatentes.com](http://www.espatentes.com) [cited Septiembre 2015].
- 64 Uzunsoy D. *The characterisation of PM 304 stainless steel sintered in the presence of a copper based additive*. Science Direct, 2007.
- 65 Torralba J. M. *Mediante pulvimetalurgia podemos obtener materiales de gran calidad*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2010/02/22. Fuente-madrid/gh. <https://cooperacionunjfsc.wordpress.com> [cited Septiembre 2015].

- 66 Torralba J. M. and Campos M. *Toward high performance in Powder Metallurgy*. Revista de Metalurgia, 2014. 50(2). doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.017> [cited Septiembre 2015].
- 67 Cahn R. W. and Haasen P. *Physical Metallurgy*. Volumen 3. Editorial Elsevier, 1996: p. 2627-2630.
- 68 Randall M. G. *Powder Metallurgy of iron and steel*. Editorial Wiley InterScience, 1998: p. 29-44.
- 69 Upadhyaya G. S. *Power Metallurgy Technology*. Publicado por Cambridge International Science Publishing, 2002: p. 18-19.
- 70 Randall M. G. *Powder Metallurgy Science*. 2ª edición. Editorial Metal Powder Industries Federation, 1994: p. 3-24.
- 71 Torralba J. M. y Campos M. Apuntes de la asignatura *Tecnología de Polvos*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. OpenCourseWare 2008 ocw.uc3m.es.
- 72 Azcona I., Ordonez A., Sanchez J. M., Castro F. *Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals*. J. Mater. Sci., 2002. 37: p. 4189-95.
- 73 Agrawal D., Cheng J., Seegopaul P., Gao L. *Grain growth control in microwave sintering of ultrafine WC-Co composite powder compacts*. Powder Metall., 2000. 43: p. 15-6.
- 74 Breval E., Cheng J. P., Agrawal D. K., Gigl P., Dennis M., Roy R., et al. *Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites*. Mater. Sci. Eng. A., 2005. 391: p. 285-95.
- 75 Cha S. I., Hong S. H., Kim B. K. *Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC-10Co cemented carbide powders*. Materials Science and Engineering A, 2003. 351: p. 31-38.
- 76 Huang S. G., Vanmeensel K., Li L., Van der Biest O., Vleugels J. *Influence of starting powder on the microstructure of WC-Co hardmetals obtained by spark plasma sintering*. Mater. Sci. Eng. A, 2008. 475: p. 87-91.
- 77 Zhao S. X., Song X. Y., Zhang J. X., Liu X. M. *Effects of scale combination and contact condition of raw powders on SPS sintered near-nanocrystalline WC-Co alloy*. Mater. Sci. Eng. A, 2008. 473: p. 323-9.
- 78 Sivaprahasam D., Chandrasekar S. B., Sundaresan R. *Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering*. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2007. 25: p. 144-52.
- 79 Zhao H. F., Zhu L. H., Huang Q. W. *Nanocrystalline WC-10%Co-0.8%VC cemented carbides prepared by spark plasma sintering*. Rare Metal Mater. Eng., 2005. 34: p. 82-5.
- 80 Sun L., Jia C. C., Lin C. G., Cao R. J. *VC addition prepared ultrafine WC-11Co composites by spark plasma sintering*. J. Iron Steel Res. Int., 2007. 14(5): p. 85-9.
- 81 Huang S. G., Li L., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J. *VC Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and NbC doped WC-Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering*. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2007. 25: p. 417-22.
- 82 Kim H. C., Shon I. J., Jeong I. K., Ko I. Y., Yoon J. K., Doh J. M. *Rapid sintering of ultrafine WC and WC-Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties*. Metal Mater. Int., 2007. 13(1): p. 39-45.
- 83 Dubensky E. M., Nilsson R. T. *Dense fine grained mon tungsten carbide transition metal cemented carbide body and preparation thereof*. US patent 5773735, 1996.
- 84 Michalski A., Siemiaszko D. *Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method*. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2007. 25(2): p. 153-8.
- 85 Wang X., Fang Z., Sohn H. Y. *Nanocrystalline cemented tungsten carbide sintered by an ultra-high-pressure rapid hot consolidation process*. In: Engquist J, editor. Proceedings of the 2007 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Denver, US. 2007. 08-1.
- 86 Panov V. S. *Nanostructured sintered WC-Co hard metals (review)*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, March, 2015. 53(11-12), (Russian Original: Nov.-Dec. 2014. 53(11-12).

- 87 Boselli J., Pitcher P. D., Gregson P. J., Sinclair I. *Numerical modelling of particle distribution effects on fatigue in Al-SiCp composites*. Mater. Sci. Eng. A300, 2001. 113-124.
- 88 Bhanuprasad V. V., Bhat R. B. V, Kuruvilla A. K., Prasad K. S., Pandey A. B., Mahajan Y. *P/M processing of Al-SiC composites*. Int. J. Powder Metall., 1991. 27(3): p. 227.
- 89 Benjamin J.S. *Metall. Trans.* 1, 1970. 2943.
- 90 Tiwari A.N., Gopinathan V., Ramakrishnan P. *Materials and Manufacturing Processes*, 1991. 6(4): p. 621.
- 91 Lee J., Kim S., Park C., Bae C. J. *Mater. Process. Manuf.*, 1995. 4(55).
- 92 Lu L., Lai M. O., Zhang S. *Preparation of Al-based composite using mechanical alloying*. Key Engineering Materials, 1995. 104-107(1): p. 111-124.
- 93 Hanada K., Khor K. A., Tan M. J., Murakoshi Y., Negishi H., Sano T. *Aluminium-lithium/SiCp composites produced by mechanically milled powders*. J. Mater. Process Tech., 1997. 67: p. 8-12.
- 94 Gingu O., Rosso M., Ubertalli G. *Proc. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition, Granada, Spain, 1998*. 5: p. 162.
- 95 Lu L., Lai M. O., Ng C.W. *Enhanced mechanical properties of an Al based metal matrix composite prepared using mechanical alloying*. Mater. Sci. Eng. A 252, 1998. p. 203-211.
- 96 Ruiz-Navas E. M., Costa C. E., Ruiz-Roman J. M., Cambronero L. E. G., Ruiz-Prieto J. M. *Proc. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition, Granada, Spain, 1998*. 5: p. 146.
- 97 Suryanarayana C. *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. 46: p. 1-184.
- 98 Núñez B. *Influencia de la molienda de alta energía en la cinética de sinterización por descarga eléctrica pulsada de cerámicos de ultra-altas temperaturas basados en ZrC*. Universidad de Extremadura: Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales, 2013: p. 77.
- 99 Maurice D. R., Courtney T. H. *Metall. Trans. A*. 21, 1990. p. 289-303.
- 100 McCormick P. G., Froes F. H. *The fundamentals of mechanochemical processing*. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1998. 50: p. 61-65.
- 101 Patel A. N., Kuhn W. E. *Influence of high energy vibre-milling on the annealed and sintered structures and properties of a PM austenitic stainless steel*. Modern Developments in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1980. 13: p. 27-50.
- 102 Benjamin J. S., Violin T. E. *The mechanism of mechanical alloying*. Metallurgical transactions, 1974. 5: p. 1929-1934.
- 103 Davis R. M., McDermott B., Koch C. C. *Mechanical alloying of brittle materials*. Metallurgical Transactions, 1988. 19: p. 2867-2874.
- 104 Zhi-Hua, Zhou Y., Jia D. C., Meng Q. C. *Microstructures and properties of SiB0.5Cl1.5N0.5 ceramics consolidated by mechanical alloying and hot pressing*. Materials Science and Engineering, 2008. 489(1-2): p. 187-192.
- 105 Ruiz-Navas E., Edil da Costa C., F. Velasco y Torralba J. M. *Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos*, Rev. 2000. Metal Madrid 36: p. 279-286.
- 106 Núñez B. *Influencia de la molienda de alta energía en la cinética de sinterización por descarga eléctrica pulsada de cerámicos de ultra-altas temperaturas basados en ZrC*. Universidad de Extremadura: Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales, 2013: p. 82
- 107 Fogagnolo J. B., Velasco F., Robert M. H., Torralba J. M. *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering A, 2003. 342: p. 138.
- 108 Mioa H., Kanoa J., Saitoa F., Kanekob K. *Optimum revolution and rotational directions and their speeds in planetary ball milling*. Int. J. Miner. Process, 2004. 74: p. 85-92.
- 109 Villuelas V. *Propiedades mecánicas de aceros de 0,3% de carbono con grano ultrafino obtenidos por molienda mecánica*: p. 23-46.



- 110 González-Gaitano G., González-Benito H. *Efecto de la molienda mecánica de alta energía (HEBM) en la microestructura del polimetacrilato de metilo*. X Congreso Nacional de Materiales, Donostia-San Sebastián, 18-20 Junio 2008.
- 111 Soni P. R. *Mechanical alloying, fundamental and applications*. Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing, 2001.
- 112 Benjamin J. S. *Mechanical alloying, a perspective*. Metal Powder Report, 1990. 45: p. 122-127.
- 113 Rodríguez J. A., Gallardo J. M., Herrera E. J. *Structure and properties of attrition-milled aluminium powder*. Journal of Materials Science, 1997. 32: p. 3535-3539.
- 114 Kis-Varga M., Beke D. L. *Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling*. Materials Science Forum, 1997. 225-227: p. 121-126.
- 115 Zuhailawati H., Salihin H. M., Mahani Y. *Microstructure and properties of copper composite containing in situ NbC reinforcement: Effects of milling speed*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. 489: p. 369-374.
- 116 Gomez B., Gordo E., Torralba J. M. *Influence of milling time on the processing of Fe-TiCN composites*. Journal of Materials Processing Technology, 2005. 162-163: p. 59-64.
- 117 Feng H., Jia D., Zhou Y. *Influence factors of ball milling process on BE powder for reaction sintering of TiB/Ti-4.0Fe-7.3Mo composite*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. 182: p. 79-83.
- 118 Durisin J., Orošnová M. y Durisinova K. Adv. Powder Metall. Particulate Mater., 1992. 9: p. 195 - 208.
- 119 Hull M. Powder Metall., 1997. 40: p. 106-109.
- 120 Murty B. S., Ranganathan S. *Novel materials synthesis via mechanical alloying/milling*. Int. Mater. Rev., 1998. 43: p. 101-141.
- 121 Höganäs School. *Höganäs Handbook for Sintered Components: 2) Production of Sintered Components*. 2013. p. 10. <http://www.hoganas.com>:  
[http://www.hoganas.com/globalassets/media/sharepointdocuments/HandbooksAllDocuments/Handbook2\\_Production\\_of\\_Sintered\\_Components\\_December\\_2013\\_0675HOG\\_interactive.pdf](http://www.hoganas.com/globalassets/media/sharepointdocuments/HandbooksAllDocuments/Handbook2_Production_of_Sintered_Components_December_2013_0675HOG_interactive.pdf) [cited Octubre 2015].
- 122 <https://matesmates.wordpress.com>: <https://matesmates.wordpress.com/2013/01/04/empaquetamiento-de-esferas-2> [cited Septiembre 2015].
- 123 Wanibe Y. and Itoh. T. *New quantitative approach to powder technology*. Chichester, New York: Wiley, 1998
- 124 Torralba J. M. y Campos M. Apuntes de la asignatura *Tecnología de Polvos*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. P. 2. <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/5.Sinterizacionx.pdf> [cited Septiembre 2015].
- 125 Thümmel F., Oberacker R., Jenkins R. *Introduction to powder metallurgy, Chapter 7: Sintering*. The Institute of Material, Minerals and Mining [London], 1993: p. 181-239.
- 126 Torralba J. M. y Campos M. Apuntes de la asignatura *Tecnología de Polvos*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. P. 6. [Cortesía del Prof. Randall M. German y Metal Powder Industries Federation MPIF (EEUU)]. <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/5.Sinterizacionx.pdf> [cited Septiembre 2015].
- 127 Torralba J. M. y Campos M. Apuntes de la asignatura *Tecnología de Polvos*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. P. 18. <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/5.Sinterizacionx.pdf> [cited Septiembre 2015].
- 128 Torralba J. M. y Campos M. Apuntes de la asignatura *Tecnología de Polvos*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. P. 7-11. <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/5.Sinterizacionx.pdf> [cited Septiembre 2015].

Septiembre 2015].

- 129 Torralba J. M. y Campos M. Apuntes de la asignatura *Tecnología de Polvos*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. P. 20. <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos/material-de-clase-1/5.Sinterizacionx.pdf> [cited Septiembre 2015].
- 130 *Apuntes decerámicas*. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo: p. 101. <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/CERAMICAS.Tema7.Sinterizacion.2009.2010.pdf> [cited Septiembre 2015].
- 131 Omori M. *Sintering, Consolidation, Reaction and Crystal Growth by the Spark Plasma System (SPS)*. Mater. Sci. Eng. A, 2000. 287: p. 183-88.
- 132 Orrú R., Licheri R., Locci A. M., Cincotti A., and Cao G. *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009. 63: p. 127-287.
- 133 Grasso S., Sakka Y., and Maizza G. *Electric Current Active/assisted Sintering (ECAS): a Review of Patents 1906-2008*. Science and Technology of Advanced Materials, 2009. 10: p. 1-24.
- 134 Quach D. V., Groza J. R., Zavaliangos A., and Anselmi-Tamburini U. *10-Fundamentals and Applications of field/Current Assisted Sintering*. Woodhead Publishing, Abington, 2010: p. 249-74.
- 135 Guillon O., González-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierner G., Räthel J., and Herrmann M. *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*. Adv. Eng. Mater., 2014. 16[7]: p. 830-49.
- 136 Domínguez V. *Implementación de un equipo para la consolidación por descarga eléctrica de polvos metálicos*. Universidad de Sevilla: Escuela técnica superior de Ingeniería. [http://bibing.us.es/proyectos:http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4768/direccion/02\\_MEMORIA%252F](http://bibing.us.es/proyectos/http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4768/direccion/02_MEMORIA%252F) [cited Septiembre 2015].
- 137 Muñoz Moreno R., Srinivasarao B., Sabirov I., Ruiz Navas E. M. y Torralba J. M.  *$\gamma$ -TiAl Intermetallics Processed by Field Assisted Hot Pressing Analysis of the Temperature Effect on the Lamellar Microestructura Formation*. Euro PM2012-PM Non Ferrous, 2014.
- 138 García-Junqueda A., Acebo L. and Torralba J. M. *Study and suppression of the microstructural anisotropy generated during the consolidation of a carbonyl iron powder by Field Assisted Hot Pressing*. Metallurgical and materials transactions A, July 2015. 46A.
- 139 Muñoz R., Ruiz-Navas E. M., Srinivasarao B., and Torralba J. M. *Microstructural Development and Mechanical Properties of PM Ti-45Al-2Nb-2Mn-0,8 vol%TiB<sub>2</sub> Processed by Field Assisted Hot Pressing*. J. Mater. Sci. Technol., 2014. 30: p. 1145-54.
- 140 Srinivasarao B., Torralba J. M., Jabbari Taleghani M. A., and Pérez-Prado M. T. *Very Strong Pure Titanium by Field Assisted Hot Pressing of Dual Phase Powders*. Mater. Lett., 2014. 123: p. 75-8.
- 141 García-Junqueda A., García-Rodríguez N., Campos M., Cartón-Cordero M., and Torralba J. M. *Effect of Zirconium on the Microstructure and Mechanical Properties of an Al-Alloyed ODS Steel Consolidated by FAHP*. J. Am. Ceram. Soc., 2015: p. 1-6
- 142 Ettmayer P., Kolaska H., Lengauer W., Dreyer K. *Ti(C,N)—metallurgy and properties*. Int. J. Refract. Metals Hard Mater., 1995. 13: p. 343–351.
- 143 Gordo E., Oliva A., Ruiz-Navas E. M., Torralba J. M. *Desarrollo de materiales compuestos tipo Cermet de matriz Fe*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2004. 43(2): p. 416-419.
- 144 Alvaredo P. *Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Instituto de Materiales Álvaro Alonso Barba, 2012: p. 53
- 145 [http://www.fritsch.es:http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-planetarios/pulverisette-6-classic%20line/description](http://www.fritsch.es/http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-planetarios/pulverisette-6-classic%20line/description) [cited Septiembre 2015].
- 146 Alvaredo P. *Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Instituto de Materiales Álvaro Alonso Barba, 2012: p. 59.

- 147 Karbasi Mi., Karbasi Ma., Saidi A., Fathi M. H. *Sintering and Characterization of WC-20wt.% (Fe,Co) Nano-Structured Powders Developed by Ball-Milling*. Journal of Advanced Materials and Processing, 2014. 2(3): p 3-14.
- 148 Fogagnolo J. B., Velasco F., Robert M. H., Torralba J. M. *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering A, 2003. 342: p. 131/143.
- 149 Martín M. *Estudio de la molienda mecánica sobre materiales tipo Cermets de matriz Fe y refuerzo TiCN*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2012: p. 34-36, 55.
- 150 Acebo L. *Influencia de los parámetros de procesado en la consolidación mediante la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP- Field Assisted Hot Pressing)*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2014: p. 17.
- 151 <http://www.materiales.imdea.org/http://www.materiales.imdea.org/infraestructura-cientifica/procesado>[cited Septiembre 2015].
- 152 <http://www.quimitube.com/http://www.quimitube.com/obtener-un-diamante-a-partir-de-grafito> [cited Septiembre 2015].
- 153 [http://esgraf.com.mx/http://esgraf.com.mx/index.php?option=com\\_content&view=article&id=52&Itemid=59](http://esgraf.com.mx/http://esgraf.com.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=52&Itemid=59)[cited Septiembre 2015].
- 154 Acebo L. *Influencia de los parámetros de procesado en la consolidación mediante la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP- Field Assisted Hot Pressing)*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2014.
- 155 Acebo L. *Influencia de los parámetros de procesado en la consolidación mediante la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP- Field Assisted Hot Pressing)*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2014: p. 66.
- 156 <http://www.uam.es/http://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/Anexo/termopar2.htm> [cited Septiembre 2015].
- 157 ISO 13320:2009(E). *Particle size analysis-Laser diffraction methods*. 2009.
- 158 Frías M., De Luxan M. P. y Sánchez M. I. *Espectrometría de difracción por rayos laser*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1988. <http://materconstrucc.revistas.csic.es/http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/viewFile/823/878>[cited Septiembre 2015].
- 159 [http://www.ivhnh.org/http://www.ivhnh.org/index.php?option=com\\_content&view=article&id=108](http://www.ivhnh.org/http://www.ivhnh.org/index.php?option=com_content&view=article&id=108) [cited Septiembre 2015].
- 160 Acebo L. *Influencia de los parámetros de procesado en la consolidación mediante la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP- Field Assisted Hot Pressing)*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2014: p. 23.
- 161 <http://www.fritsch-sizing.es/http://www.fritsch-sizing.es/enciclopedia/dispersion-de-la-luz-estatica/> [cited Septiembre 2015].
- 162 <http://www.uned.es/http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm> [cited Septiembre 2015].
- 163 <http://www.lebranders.com/http://www.lebranders.com/nanotecnologia-en-imagenes-lo-pequeno-tambien-es-bonito/> [cited Septiembre 2015].
- 164 Sorriveras V., Morales A., Yañez M. J. *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. Ed. Bahía Blanca: Sorriveras V., 2014. E-book. ISBN: 978-987-43-4752-7, 2014: p. 63-64.
- 165 Erdman N., Kikuchi N., Laudate A. and Robertson V. *Multispectral imaging in an FEG-SEM*. JEOL USA Inc. Peabody, Massachusetts. Advanced Materials & Processes, 2009.



- 166 Sorrivás V., Morales A., Yañez M. J. *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. Ed. Bahía Blanca: Sorrivás V., 2014. E-book. ISBN: 978-987-43-4752-7, 2014: p. 62, 65, 77.
- 167 <http://www.materiales.imdea.org>: <http://www.materiales.imdea.org/infraestructura-cientifica/analisis-microestructural> [cited Septiembre 2015].
- 168 <https://snsf.stanford.edu>: <https://snsf.stanford.edu/equipment/eim/helios.html> [cited Septiembre 2015].
- 169 Sorrivás V., Morales A., Yañez M. J. *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. Ed. Bahía Blanca: Sorrivás V., 2014. E-book. ISBN: 978-987-43-4752-7, 2014: p. 85.
- 170 <http://www.uned.es>: <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/bragg.htm> [cited Septiembre 2015].
- 171 <http://acdc.sav.us.es>: <http://acdc.sav.us.es/cna/index.php/es/noticiasyeventos/notasprensa/554-4-2014> [cited Septiembre 2015].
- 172 <http://servicios.fis.puc.cl>: <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html> [cited Septiembre 2015].
- 173 Klug H., Alexander L. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Edition. A Wiley-Interscience publication, 1976.
- 174 Scherrer P. *Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen*, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften*. Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918. 2: p. 98-100.
- 175 Club de informática aplicada de la Sociedad Española de Anatomía Patológica. *Manual de Telepatología*. Martínez-Nistal A. M. *Capítulo 3: Bases teóricas, digitalización y análisis de imágenes*. Editores: Alfaro L., García M., Puras A. M. Pamplona, 2001. ISBN: 84-699-5286-2. <https://www.seap.es>: [https://www.seap.es/c/document\\_library/get\\_file?uuid=531cacea-9c9f-4f58-8855-3229e8307924&groupId=10157](https://www.seap.es/c/document_library/get_file?uuid=531cacea-9c9f-4f58-8855-3229e8307924&groupId=10157) [cited Octubre 2015].
- 176 Wainschenker R., Massa J., Tristan P. *Etapas del procesamiento digital de imágenes*. Guía informativa área Procesamiento de Señales. 2011. <http://www.monografias.com>: <http://www.monografias.com/trabajos94/tecnicas-procesamiento-digital-imagenes-aplicadas-al-analisis-microestructuras/tecnicas-procesamiento-digital-imagenes-aplicadas-al-analisis-microestructuras.shtml> [cited Octubre 2015].
- 177 <http://dgp.fotografia.com>: <http://dgp.fotografia.com/2011/04/04/histograma-explicacion-extremadamente-basica> [cited Octubre 2015].
- 178 <http://www.monografias.com>: <http://www.monografias.com/trabajos94/tecnicas-procesamiento-digital-imagenes-aplicadas-al-analisis-microestructuras/tecnicas-procesamiento-digital-imagenes-aplicadas-al-analisis-microestructuras.shtml> [cited Octubre 2015].
- 179 Velandia M. *Metalografía Cuantitativa*. En Centro de Investigación en Materiales (CIMAT), CITEG. Editor Universidad Nacional Experimental de Guayana. Puerto Ordaz, Venezuela, 2008. <http://www.monografias.com>: <http://www.monografias.com/trabajos94/tecnicas-procesamiento-digital-imagenes-aplicadas-al-analisis-microestructuras/tecnicas-procesamiento-digital-imagenes-aplicadas-al-analisis-microestructuras.shtml> [cited Octubre 2015].
- 180 Martínez-Nistal A., Sampedro A. *Introducción al Proceso Digital de Imágenes. Técnicas de Fluorescencia en Microscopía y Citometría*. Universidad de Oviedo [Servicio de Publicaciones], 1995.
- 181 Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E., Kaynig V., Longair M., Pietzsch T., Preibisch S., Rueden C., Saalfeld S., Schmid B., Tinevez J-Y., White D. J., Hartenstein V., Eliceiri K., Tomancak P. and Cardona A. *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*. *Nature Methods*, 2012. 9: p. 676–682. doi:10.1038/nmeth.2019. [Published online 28 June 2012].
- 182 Metal Powder Industries Federation. *Method for determination of density of compacted or sintered metal powder products*. MPIF Standards 42, 1980.
- 183 <http://www.ensinger.es>: <http://www.ensinger.es/es/informacion-tecnica/propiedades-tecnicas-de-los-plasticos/propiedades-mecanicas/dureza/> [cited Septiembre 2015].

- 184 [http://www.utp.edu.co: http://www.utp.edu.co/~gcalles/Contenidos/DurezaHB.htm](http://www.utp.edu.co/~gcalles/Contenidos/DurezaHB.htm) [cited Septiembre 2015].
- 185 [https://es.wikipedia.org: https://es.wikipedia.org/wiki/Dureza\\_Vickers](https://es.wikipedia.org/wiki/Dureza_Vickers) [cited Septiembre 2015].
- 186 [https://www.youtube.com: https://www.youtube.com/watch?v=OmrVjVSuHss](https://www.youtube.com/watch?v=OmrVjVSuHss) [cited Septiembre 2015].
- 187 Callister W. D. Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, 1995: p.136-142.
- 188 Schackelford J. F. *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. 6° edición. Editorial Pearson. Prentice Hall, 2005: p. 209-213.
- 189 Acebo L. *Influencia de los parámetros de procesado en la consolidación mediante la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP- Field Assisted Hot Pressing)*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, 2014: p. 28.
- 190 Fogagnolo J. B., Velasco F., Robert M. H., Torralba J. M. *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering A, 2003. 342: p. 133
- 191 Barrón E. *Evolución térmica y cristalográfica de polvos Fe-Al aleados mecánicamente*. Universidad de Sevilla: Escuela Técnica Superior de Ingenieros: p. 58, 59.
- 192 Zgalat-Lozynskyy O., Herrmann M., and Ragulya A. *Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. 31(5): p. 809-813.
- 193 Angerer P., et al. *Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(11): p. 1919-1927.
- 194 Alvaredo P., G. E., Vanmeensel K., Van der Biest O. *Manufacturing of Fe-based MMC's by Spark Plasma Sintering (SPS)*. In Proceedings of 17° Plansee Seminar, 2009. Reutte (Austria).
- 195 Alvaredo P. *Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Instituto de Materiales Álvaro Alonso Barba, 2012: p. 57, 62, 157
- 196 Boyero C. *Compuestos de alúmina-molibdeno obtenidos por SPS mediante polvos activados mecánicamente*. Universidad Carlos III de Madrid: Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Febrero 2013.
- 197 Zakeri M., Zanganeh T., and Najafi A. *High-frequency induction heated sintering of ball milled Fe-WC nanocomposites*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, July 2013. 20(7): p. 693. DOI: 10.1007/s12613-013-0785-5
- 198 Dewidar M. *Microstructure and mechanical properties of biocompatible high density Ti-6Al-4V/W produced by high frequency induction heating sintering*. Mater. Des., 2010.31(8): p. 3964.
- 199 Park N. R., Lee D. M., Ko I. Y., Yoon J. K., and Shon I. J. *Rapid consolidation of nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced Ni-Fe composite from mechanically alloyed powders by high frequency induction heated sintering*. Ceram. Int., 2009. 35(8): p. 3147.
- 200 Kim H. C., Kim D. K., Woo K. D., Ko I. Y., and Shon I. J. *Consolidation of binderless WC-TiC by high frequency induction heating sintering*. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2008. 26(1): p. 48.
- 201 Kim H. C., Park H. K., Jeong I. K., Ko I. Y., and Shon I. J. *Sintering of binderless WC-Mo<sub>2</sub>C hard materials by rapid sintering process*. Ceram. Int., 2008. 34(6): p. 1419.
- 202 Shon I. J., Jeong I. K., Ko I. Y., Doh J. M., and Woo K. D. *Sintering behavior and mechanical properties of WC-10Co, WC-10Ni and WC-10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering*. Ceram. Int., 2009. 35(1): p. 339.
- 203 Rice R. W. *Evaluating porosity parameters por porosity-property relations*. J. Am. Ceram. Soc., 1993. 76(7): p. 1801-8.
- 204 Rice R. W. *Microstructure dependence of mechanical behaviour of ceramics*. In Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 11. Properties and Microstructure, Academic Press, New York, 1977: p. 199-381.

- 205 Sandoval F., Ibañez A. *Discusión sobre la influencia de la porosidad en la resistencia mecánica de las baldosas cerámicas*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2000. 39(2): p. 255-258.
- 206 [http://www2.sandvik.com:412568c70034ea1b/4c7827530abfa4e1c1256b0a0034cc36/\\$FILE/h-9100%20spa%202.pdf](http://www2.sandvik.com:412568c70034ea1b/4c7827530abfa4e1c1256b0a0034cc36/$FILE/h-9100%20spa%202.pdf) [cited Septiembre 2015].
- 207 [http://www.ceratizit.com:0272-0613\\_SEN\\_ABS\\_V1.pdf](http://www.ceratizit.com:0272-0613_SEN_ABS_V1.pdf) [cited Septiembre 2015].
- 208 [http://sisbib.unmsm.edu.pe:bibvirtual/publicaciones/geologia/v02\\_n3/aplicaciones.htm](http://sisbib.unmsm.edu.pe:bibvirtual/publicaciones/geologia/v02_n3/aplicaciones.htm) [cited Septiembre 2015].
- 209 Kalpakjian S., Schmid S. R. *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*, quinta edición. Pearson Educación, México, 2008: p. 625.